

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-035450
(43)Date of publication of application : 06.02.1990

(51)Int.Cl.

G03C 7/34
G03C 7/26
G03C 7/305

(21)Application number : 63-187778 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 26.07.1988 (72)Inventor : KIMURA TOSHIHIKO
SHINBA SATORU
KIDA SHUJI

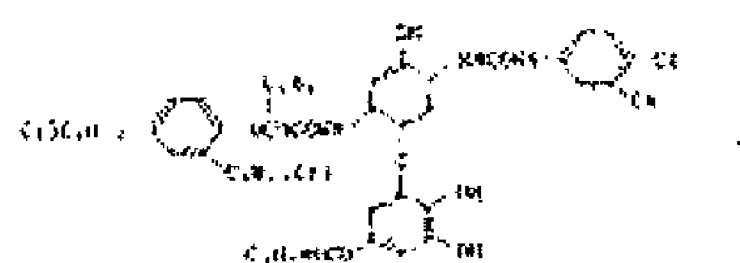
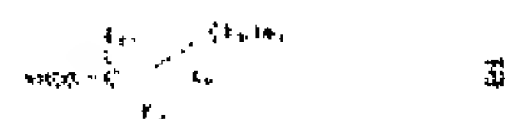
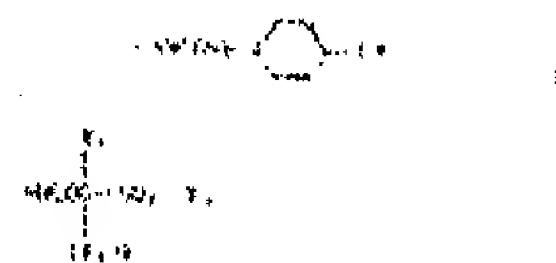
(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the red color reproducibility and the graininess of the photosensitive material by incorporating a specified cyan coupler and a DSR compd. in the photosensitive material.

CONSTITUTION: The phenol type cyan coupler (A) which has a group shown by formula I at 2-position of a phenol nucleus and a group shown by formula II or III, etc., at 5-position of the nucleus, and the compd.

(the DSR compd.) capable of being released a compd. (its precursor) which can scavenge an oxidant obtd. by being allowed the compd. to react with the oxidant of a developing main agent, are incorporated in the photosensitive material. In the formula, R1 and R2 are each (cyclo)alkyl group, etc., R3 is alkyl or aryl group, etc., K is 0 or 1, R21 is hydrogen atom or alkyl group, X4 is >NR22 group, etc., R22 is (cyclo)alkyl group, etc., X5 is an atomic group necessary for forming a ring together with a group X4, X6 is a substituting group, (m1) is 0-10. The component (A) is composed of a compd. shown by formula IV wherein R1 is C2H5 group, R2 and Z1 are each hydrogen atom, R3 is C16H33 group, etc. The component (B) is composed of a compd. shown by formula V.



⑫ 公開特許公報(A)

平2-35450

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)2月6日

G 03 C 7/34
7/26
7/305

Z

7915-2H
6906-2H
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑤4発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

②1特 願 昭63-187778

②2出 願 昭63(1988)7月26日

⑦2発 明 者 木 村 寿 彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑦2発 明 者 榛 葉 悟 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑦2発 明 者 木 田 修 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑦1出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

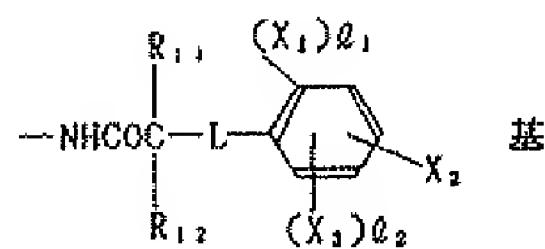
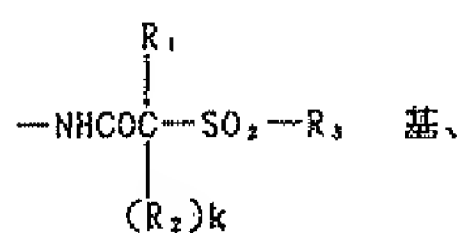
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

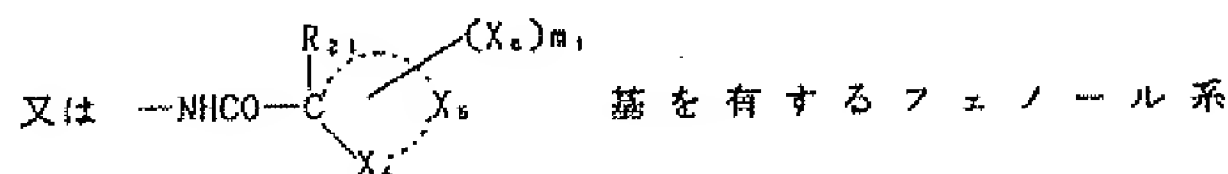
2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光材料が下記フェノール系シアンカブラーの少なくとも1種を含有し、かつ現像主薬酸化物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいは、その前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

フェノール系シアンカブラー:

2 位に $-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 基を有し、5 位に

以下余白



シアンカブラー。

(上述の基中、 R_1 及び R_2 はアルキル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基又はアルコキシカルボニル基を、 R_3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を、 k は0又は1を表し、 R_{11} が第1級アルキル基のとき R_{12} は少なくとも2個の炭素原子を有する基であり、 R_{11} はアルキル基又はシクロアルキル基を、 R_{12} はアルキル基を、 L は酸素原子又は硫黄原子を、 X_1 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロ環基、 $-\text{CO}(\text{O})_{\ell_1}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{CONR}_{13}\text{R}_{14}$ 、 $-\text{OR}_{13}$ 、 $-\text{SR}_{13}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2(\text{O})_{\ell_2}\text{R}_{13}$ 、 $-\text{NR}_{13}\text{SO}_2\text{R}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ 又は $-\text{NR}_{13}\text{COR}_{13}$ を、 R_{13} はアルキル基又はアリール基を、 R_{14} は水素原子、アルキル基又はアリール基を、 ℓ_1 及び ℓ_2 は0又は1を表し、 $\ell_1=0$ のとき R_{13} はアリールアルキル基又は分岐

アルキル基であり、かつ、 R_{12} は少なくとも2個の炭素原子を有するアルキル基であり、 X_2 はアリアルスルホンアミド基又はアリアルスルファモイル基を、 X_3 は置換基を、 l_2 は0~3を表し、 $l_2=2\sim3$ のとき各 X_3 は同一でも異なってもよく、 R_{22} は水素原子又はアルキル基を、 X_4 は



シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基又は $-X_7-R_{25}$ を、 R_{25} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基又は $-X_7-R_{25}$ を、 R_{25} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基又は $-X_7-R_{25}$ を、 R_{25} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を、 X_7 は $-CO(O)_{m_2}-$ 、 $-SO_2(NR_{26})_{m_2}-$ 又は $-CONR_{26}-$ を、 m_2 は0又は1を、 R_{26} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を、 X_8 は X_4 と共に環を形成するに必要な非

粒状性の向上が望まれている。

カラーネガ感光材料に用いられるシアンカブラーとしては、近年は2-フェニルウレイド型フェノール系シアンカブラーが使われる様になってきたが、このカブラーは酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理した場合においても還元褪色が原因で発生する発色濃度の低下が殆どないという特長を有する反面、緑領域の吸収が大きく、これが色再現性を悪化させる点を有していた。

緑色部の吸収を改善したウレイド型フェノール系シアンカブラーとして、特開昭63-159848号、同63-161450号、同63-161451号等に記載のカブラーがあるが、これらのカブラーを青感性層、緑感性層及び赤感性層を有する多層カラー感光材料に用いた場合、緑色部の改善が全く不十分であることが明らかとなった。

又、粒状性の改善に対しては、何らの効果も有していないことも明らかとなった。

(発明の目的)

本発明の目的は、赤色の再現性が改善され、し

金属原子群を、 X_9 は置換基を、 m_1 は0~10を表し、 m_1 が2以上のとき各 X_9 は同一でも異なってもよい。又、 $R_1\sim R_3$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 $X_1\sim X_3$ 、 X_9 のいずれかにより2量体以上の多量体を形成するものを含む。))

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特に色再現性及び粒状性に優れた撮影用カラー感光材料に関するものである。

(発明の背景)


近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の進歩は著しく、高感度化、高画質化された感材が次々と世に出され、高画質化技術によりスモールフォーマットのフィルム(例えば110フィルム、ディスクフィルム)からの拡大倍率の大きなプリントでも、ある程度良好な写真が得られるようになってきたが、それでもなお一般のユーザーが十分に満足のゆくレベルには達しておらず、カラー写真感光材料の更なる高画質化、特に色再現性の向上と

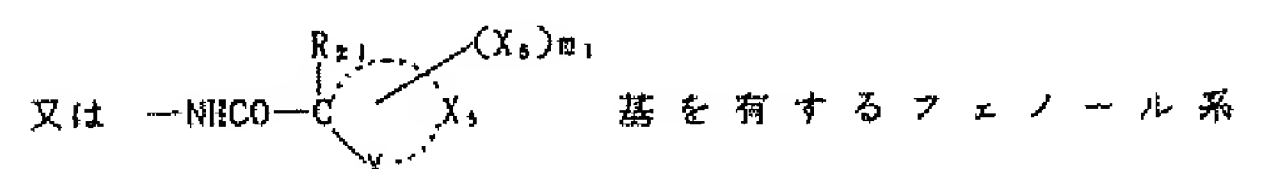
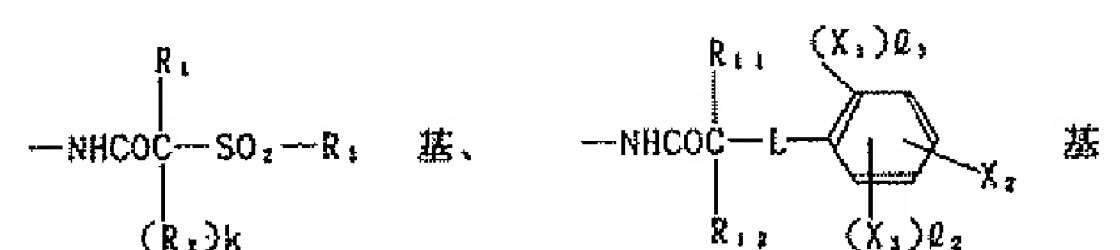
かも粒状性に優れた撮影用カラー感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明の目的は、支持体上に少なくとも青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光材料が下記フェノール系シアンカブラーの少なくとも1種を含有し、かつ現像主薬酸化物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいは、その前駆体を放出し得る化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

フェノール系シアンカブラー:

2 位に $-NHCONH-$  基を有し、5 位に



シアンカブラー。

上述の基中、 R_1 及び R_2 はアルキル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基又はアルコキシカルボニル基を、 R_3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を、 k は0又は1を表し、 R_4 が第1級アルキル基のとき R_1 は少なくとも2個の炭素原子を有する基であり、 R_{11} はアルキル基又はシクロアルキル基を、 R_{12} はアルキル基を、 L は酸素原子又は硫黄原子を、 X_1 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリアル基、シクロアルキル基、ヘテロ環基、 $-CO(O)_{\ell_1}R_{13}$ 、 $-CONR_{13}R_{14}$ 、 $-OR_{13}$ 、 $-SR_{13}$ 、 $-OSO_2R_{13}$ 、 $-SO_2(O)_{\ell_2}R_{13}$ 、 $-NR_{14}SO_2R_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}R_{14}$ 又は $-NR_{14}COR_{13}$ を、 R_{13} はアルキル基又はアリアル基を、 R_{14} は水素原子、アルキル基又はアリアル基を、 ℓ_1 及び ℓ_2 は0又は1を表し、 $\ell_1=0$ のとき R_{13} はアリアルアルキル基又は分岐アルキル基であり、かつ、 R_{12} は少なくとも2個の炭素原子を有するアルキル基であり、 X_2 はアリアルスルホンアミド基又はアリアルスルファモ

X_3 のいずれかにより2量体以上の多量体を形成するものを含む。

以下、本発明を詳細に説明する。

R_1 及び R_2 で表されるアルキル基としては、炭素数1~20のものが好ましく、特に2~14のものが好ましい。

R_2 で表されるアルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましい。

R_1 、 R_2 、 R_3 で表されるシクロアルキル基としては、環中の炭素原子が3~8のものが好ましい。

R_1 及び R_2 で表されるアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基としては、炭素数1~20のアルキル部分を有するものが好ましい。

R_3 で表されるアルキル基としては、炭素数1~24のものが好ましく、アリアル基としては、炭素数6~24のものが好ましく、ヘテロ環基としては、ヘテロ原子が窒素、酸素、硫黄から選ばれる原子を含む3~8員環が好ましい。

R_1 と $(R_2)_k$ の組合せとして好ましいのは、 R_1 が炭素数1~20のアルキル基であり、 k が0又は

1のとき、 X_1 は置換基を、 ℓ_2 は0~3を表し、 $\ell_2=2\sim3$ のとき各 X_1 は同一でも異なってもよく、 R_{21} は水素原子又はアルキル基を、 X_2 は



シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロ環基又は $-X_2-R_{25}$ を、 R_{23} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロ環基又は $-X_2-R_{25}$ を、 R_{24} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロ環基又は $-X_2-R_{25}$ を、 R_{25} はアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を、 X_2 は $-CO(O)_{m_2}-$ 、 $-SO_2(NR_{26})_{m_2}-$ 又は $-CONR_{26}-$ を、 m_2 は0又は1を、 R_{26} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を、 X_3 は X_1 と共に環を形成するに必要な非金属原子群を、 X_3 は置換基を、 m_1 は0~10を表し、 m_1 が2以上のとき各 X_3 は同一でも異なってもよい。又、 $R_1\sim R_3$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 $X_1\sim X_3$ 、

k が1で R_2 が炭素数1~4のアルキル基の場合であり、特に R_1 が炭素数2~14であって、 k が0の場合である。

R_1 及び R_2 で表される各基は置換基を有するものを含み、置換基としては、例えばヒドロキシル基、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルコキシ基が挙げられる。

R_3 で表される各基は置換基を有するものを含み、置換基をとっては、例えばハロゲン原子ならびにアルキル、アリアル、アルコキシ、アリアルオキシ、アルキルチオ、アリアルチオ、ヒドロキシル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニル、アシル、カルボキシル、アシルオキシ、アミド、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、アルキルスルホニル、アリアルスルホニルの各基が挙げられ、これらは更に置換基を有するものを含む。

R_{11} で表されるアルキル基としては、炭素数1~24のものが、シクロアルキル基としては3~8員环のものが好ましく、 R_{11} がアリアルアルキル基

の場合、該アルキル部分の炭素数は1~2が好ましい。R₁₁として特に好ましいのは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数4~7のシクロアルキル基である。

R₁₂で表されるアルキル基としては、炭素数1~16(特に1~10)のものが好ましく、X₁で表されるアルキル基としては炭素数1~24のもの、アリール基としては、炭素数6~24のもの、シクロアルキル基としては3~8員のもの、ヘテロ環基としては窒素、酸素、硫黄から選ばれる原子を含む4~7員のものが好ましく、R₁₃、R₁₄で表されるアルキル基としては炭素数1~12のもの、アリール基としては炭素数6~24のものが、Lとしては酸素原子が好ましい。

R₁₁及びR₁₂で表される各基は置換基を有するものを含み、該置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミノ基(置換アミノ基、環状アミノ基を含む)が挙げられる。

X₁で表される各基は置換基を有するものを含

としては窒素、酸素、硫黄から選ばれる原子を含む3~8員のものが好ましい。

X₂により形成される環としては、4~7員の脂環又はヘテロ環が好ましく、単環でも縮合環でもよい。

X₃で表される置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基(置換アミノ基、環状アミノ基を含む)シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘテロ環基、-X₁-R₂₃(X₁及びR₂₃は前述のものと同義)が挙げられる。

R₂₁~R₂₆で表される各基は置換基を有するものを含み、該置換基としては、例えば前述のR₃で表される基が有する置換基として例示したものが挙げられる。

以上述べたフェノール系シアンカブラーの中でも、好ましいのは下記式のいずれかで示されるものである。

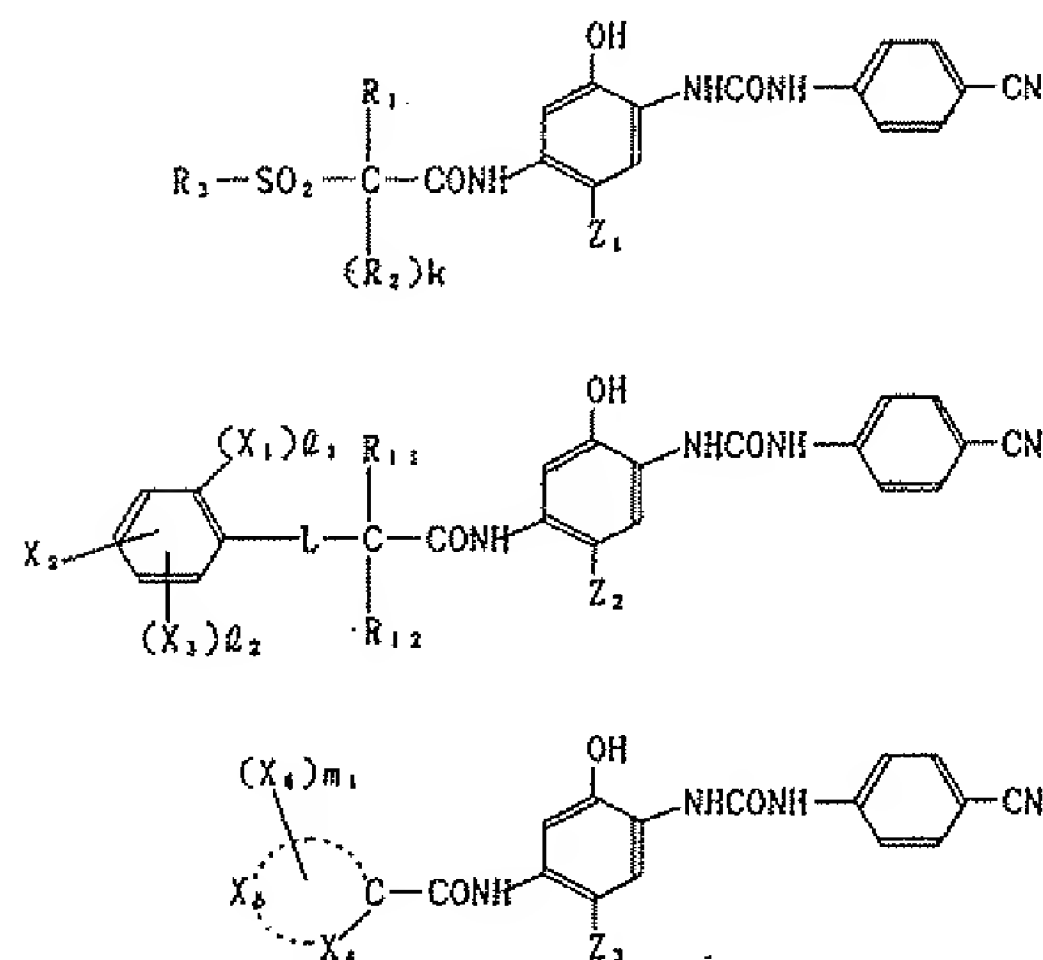
み、該置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アミノ基(置換アミノ基、環状アミノ基を含む)が挙げられる。X₁として特に好ましいのは、塩素原子、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホンアミド基である。

X₂としてはアリールスルホンアミド基が好ましく、該アリール部は置換基(例えばヒドロキシル、カルボキシル基)を有するものを含む。

又、X₂の位置としてはX₁のp-位が好ましい。

X₃で表される置換基としては、例えば前述のR₃で表される各基が有する置換基として例示したものが挙げられる。

R₂₁で表されるアルキル基としては炭素数1~20のもの、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅及びR₂₆で表されるアルキル基としては炭素数1~24のもの、シクロアルキル基としては3~8員のもの、アリール基としては炭素数6~24のもの、ヘテロ環基と



式中、Z₁、Z₂及びZ₃は水素原子又はカップリング離脱基を表し、その他は前述のものと同義である。

カップリング離脱基としては、例えばハロゲン原子(例えば弗素、塩素、臭素原子等)、アミノ基(例えばアミノ、アシルアミノ、ジアシルアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ基等)、アゾ基、アリールオキシ基(例えばp-メトキシフェ

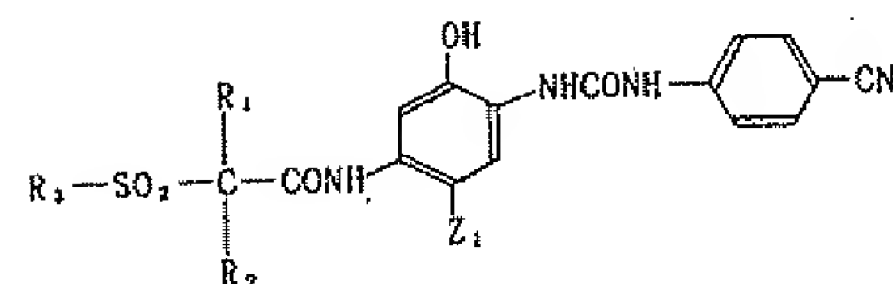
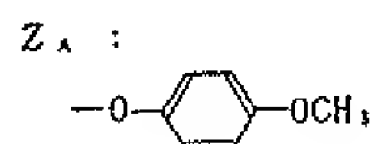
ノキシ、p-ブタンスルホンアミドフェノキシ、p-カルボキシフェノキシ基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ基等)、アリアルチオ基(例えばフェニルチオ、p-カルボキシフェニルチオ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、2-ヒドロキシエチルチオ基等)、複素環チオ基(例えば1-エチルテトラゾール-5-チオイール、2-ピリジルチオ基等)、複素環基(例えば1-ピラゾリル、1-イミダゾリル、2,5-ピラゾリンジオン-1-イル基等)、カルボキシル基、スルホ基、アルコシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

これらの中でも、 $Z_1 \sim Z_3$ としてはp-アルコキシフェノキシ基、p-アルキルフェノキシ基が好ましい。

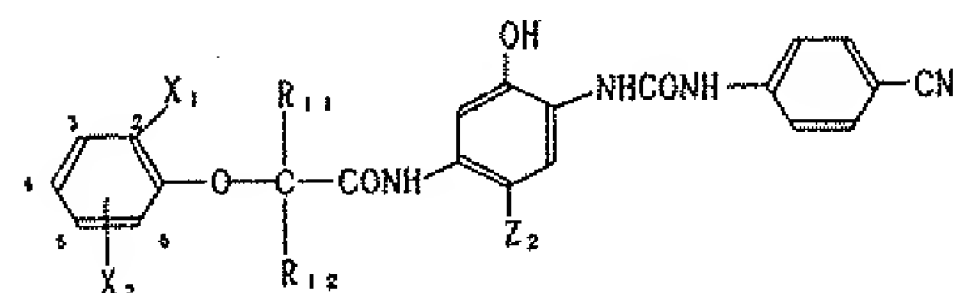
次に前記のシアンブラーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下余白

No.	R_1	R_2	R_3	Z_1
12	$-C_2H_5$	H		Z_A
13	$-C_2H_5$	H		Z_A
14	$-C_2H_5$	H		Z_A
15	$-C_2H_5$	H		Z_A
16	$-C_{10}H_{21}$	H		Z_A
17	$-CO_2C_2H_5$	H		Z_A
18	$-COC_2H_5$	H		Z_A
19		H	$-C_{10}H_{21}$	Z_A
20	$-CH_3$	H	$-CH(C_{10}H_{21})CH_3$	Z_B

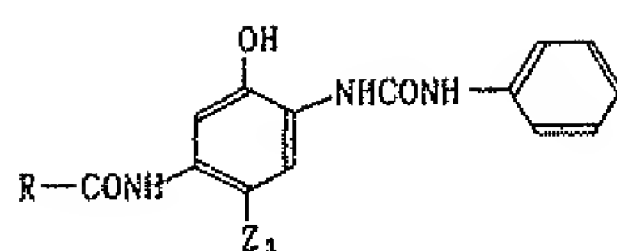


No.	R_1	R_2	R_3	Z_1
1	$-C_2H_5$	H	$-C_{10}H_{21}$	Z_A
2	$-C_3H_7(i)$	H	$-C_{10}H_{21}$	Z_A
3	$-C_{10}H_{21}$	H	$-CH_3$	Z_A
4	$-C_4H_9$	H	$-C_{10}H_{21}$	Z_A
5	$-C_2H_5$	H	$-C_{10}H_{21}$	H
6	$-CH_3$	H	$-CH(C_{10}H_{21})COOCH_3$	Z_A
7	$-CH_3$	$-CH_3$		Z_A
8	$-C_2H_5$	H		Z_B
9	$-C_{10}H_{21}$	H		Z_A
10	$-C_{10}H_{21}$	H		Z_A
11	$-C_2H_5$	H		Z_A



No.	R_{11}	R_{12}	X_1	X_2	Z_2
21	$-C_{10}H_{21}$	H	$-CN$	5-NHSO ₂ -	Z_A
22	$-C_{10}H_{21}$	H	$-COOCH_3$	5-NHSO ₂ -	Z_A
23	$-C_{10}H_{21}$	H	$-NHSO_2CH_3$	5-NHSO ₂ -	Z_A
24	$-C_{10}H_{21}$	H	$-Cl$	5-NHSO ₂ -	Z_A
25	$-C_{10}H_{21}$	H	$-Cl$	5-NHSO ₂ -	Z_A
26	$-C_{10}H_{21}$	H	$-Cl$	5-NHSO ₂ -	Z_A
27	$-C_{10}H_{21}$	H	$-C_4H_9(i)$	4-NHSO ₂ -	Z_A





No.	R	Z ₁
28		Z _A
29		Z _A
30		Z _A
31		H
32		Z _A
33		Z _A

以上述べたフェノール系シアンカブラーは、例えばヒドロキシル基を保護したアミノニトロフェノール化合物にp-シアノフェニルイソシアナートを作用させて、ウレイド基を形成した後、ニトロ基を還元してアミノ基とし、更に酸クロリドと反応させることにより得ることができる。

本発明のシアンカブラーは、感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤層もしくは、その隣接層で使用されることが好ましく、特に赤感性ハロゲン化銀乳剤層で好ましく使用される。赤感性ハロゲン化銀乳剤層は、高感度と低感度の2層あるいは高、中、低感度の3層から成っていることが好ましく、いずれの層にも好ましく用いられる。

使用量はカブラーにより異なるが、好ましくは添加層もしくは隣接層に存在するハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、更に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

本発明のシアンカブラーは単独で使用しても2種以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラー以外のシアンカブラーを併用しても

No.	R	Z ₂
34		Z _A
35		Z _B
36		Z _A
37		H
	Z _A : Z _B :	
38		
	x : y = 50 : 50 (重量比)	

かまわない。

本発明において前記本発明のシアンカブラーを感光材料中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等のごとき高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等のごとき低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラーをそれぞれ単独で、或いは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速回転ミキサ又はコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、又は上記乳化分散液をセツトした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

以下余白

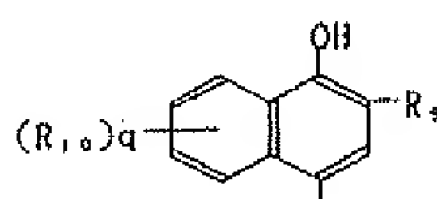
次に、本発明において用いられる現像主薬の酸化生成物との反応により、現像主薬の酸化生成物をスカベンジし得る化合物あるいは、その前駆体を放出し得る化合物(以下「DSR化合物」と称する)について説明する。該DSR化合物は好ましくは一般式(I)によって表される。

一般式(I)



上記一般式(I)において、Coupは芳香族第1級アミン現像主薬の酸化生成物とカップリング反応を起し得るカブラー残基を、TIMEはカップリング反応によってCoupから離脱された後、更にSCを放出するタイミング基を、 q は0または1を表し、SCは q が0の時はカップリング反応の際にCoupから離脱される基であり、 q が1の時はTIMEから放出される基であって、発色現像主薬の酸化生成物を酸化反応、カップリング反応等によりスカベンジし得るスカベンジャーまたはその前駆体を表す。

一般式(VIII)



上記一般式(II)における R_1 はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、 R_2 はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式(III)において、 R_3 はアルキル基、アリール基を表し、 R_4 は、アルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表す。

上記一般式(IV)において、 R_5 は一般式(III)の R_4 と同義であり、 R_6 はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

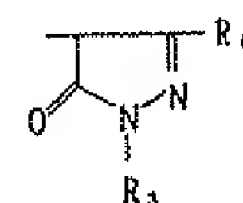
更に上記一般式(V)及び(VI)における置換基 R_7 はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表し、 R_8 はアルキル基、アリール基を表す。

更に具体的に説明すると、Coupで表されるカブラー残基は、例えばイエローカブラー残基、マゼンタカブラー残基、シアンカブラー残基、または生成物が実質的に無色のカブラー残基であり、好ましくは下記一般式(II)ないし(IX)で表されるカブラー残基である。

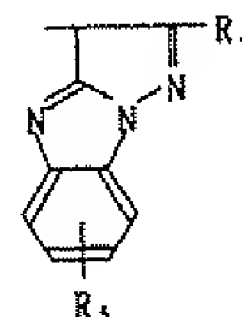
一般式(II)



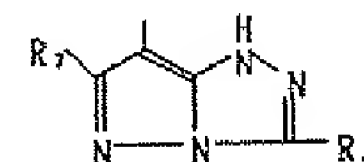
一般式(III)



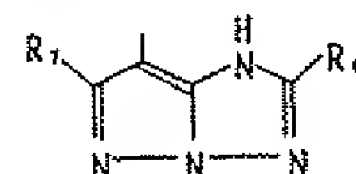
一般式(IV)



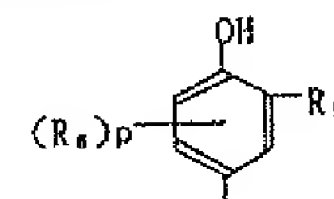
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



上記一般式(VII)における R_9 はアシルアミノ基、カルバモイル基、アリールウレイド基を表し、 R_8 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表す。

上記一般式(IV)において、 R_9 は一般式(VII)と同義であり、 R_{10} はアミノ基、炭酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基を表す。

上記一般式(IX)において R_{11} はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

また、上記一般式(VII)および(IX)における p は0ないし2の整数を表し、上記一般式(VII)における q は0ないし1の整数を表す。

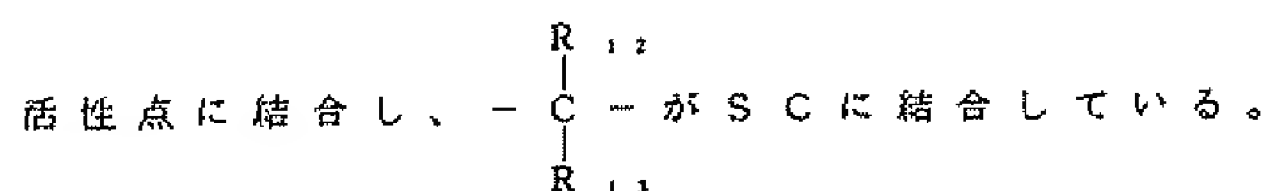
更に上記各基は、置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール基が任意に選ばれるものである。

上記各一般式における R_{11} ないし R_{12} の呈する親油性は目的に応じて任意に選ぶことができ、通常の画像形成カプラーの場合、 R_{11} ないし R_{12} の炭素原子数の総和は10ないし60が好ましく、更に好ましくは15ないし30である。一方、発色現像により生成する色素が、感光材料中を適度に移動する移動性色素形成カプラーの場合、該 R_{11} ないし R_{12} の炭素原子数の総和は15以下が好ましい。また生成物が実質的に無色のカプラーの場合には15以下が好ましく、更に R_{11} ないし R_{12} の置換基として少なくとも一つのカルボキシ基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基を有することが好ましい。

尚、生成物が実質的に無色のカプラー残基とは、例えば、生成物の濃度が0.3以下のもの、生成した色素が感光材料から処理液中に流出するか、処理液中の成分により漂白されるなどして現像処理後色像が残らないものを意味し、それぞれ Weiss カプラー、流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラーとして知られている。

式中、 Y 、 R_{12} 、 R_{13} は各々前記一般式 (X) と同義であり、 R_{14} は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホン基、アルコキシカルボニル基、または複素環残基を表し、 R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基またはシアノ基を表す。

また、前記一般式 (XI) で表されるタイミング基は、前記一般式 (X) と同様に、 Y が Coupling の



次に分子内求核置換反応により SC を放出する TIME 基としては下記一般式 (XII) で示されるものがある。

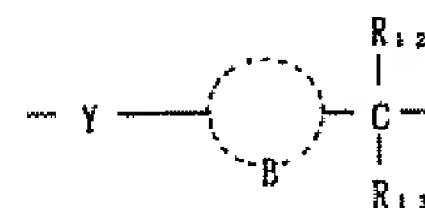
一般式 (XII)



式中、Nu は電子の豊富な酸素、硫黄または窒素原子等を有している求核基を表し、Coupling のカッ

前記一般式 (I) において、TIME で表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式 (X)、(XI) または (XII) で示される。

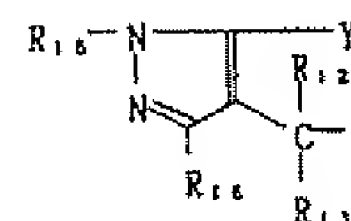
一般式 (X)



$-S-$ または $-N-$ を表し、前記一般式 (I) の Coupling の活性点に結合しており、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は水素原子、アルキル基またはアリール基

を表し、また $-C-$ 基は Y に対しオルト位またはパラ位に置換されており、SC に結合している。

一般式 (XI)



プリング位に結合しており、E は電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基またはチオホスフィニル基等を有している求電子基を表し、この求電子基 E は SC のヘテロ原子と結合しており、D は Nu および E を立体的に関係づけていて Coupling から Nu が放出された後、3員環ないし7員環の形成を伴う分子内求核置換を破り、かつそれによって SC を放出することのできる結合基を表す。

また、SC で表される発色現像主薬酸化体のスカベンジャーまたはその前駆体から生成する酸化還元型のもものとカップリング型のもとのがある。

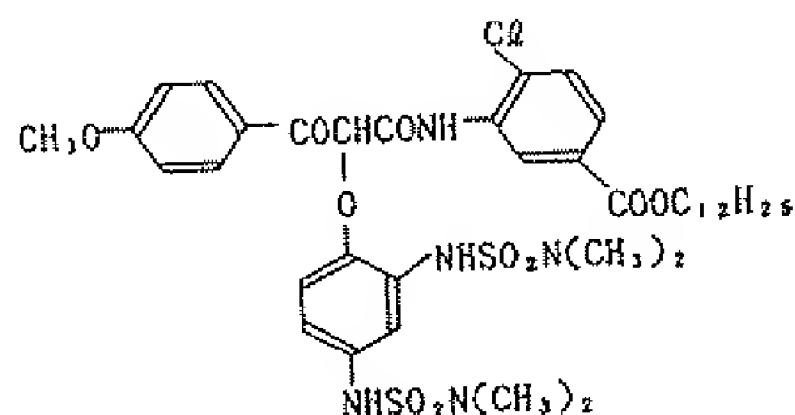
スカベンジャーが酸化還元反応によって発色現像主薬酸化体をスカベンジする時には、該スカベンジャーは発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えば Angew. Chem. Int. Ed., 17 875~886 (1978), The Theory of the Photographic Process 第4版 (Mac Millan 1977) 11章、特開昭59-5247号等に記載された還元剤が好ましく、また現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であって

もよい。具体的には発色現像主薬酸化体と反応する時、 $-OH$ 基、 $-NHSO_2R$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N\begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \\ R \end{smallmatrix}$ 基(式中、 R, R' はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールの各基を表す)を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ環基が好ましく、中でもアリール基が好ましく、フェニル基が更に好ましい。SCの親油性は、上記一般式(II)ないし(IX)で表されたカプラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の化合物を用いて、主に層内効果を発揮させるためには、SCの炭素数の総和は6~50、好ましくは10~45、更に好ましくは15~45であり、主に層間効果を発揮させるためには、SCの炭素数の総和は6~30、好ましくは6~20である。

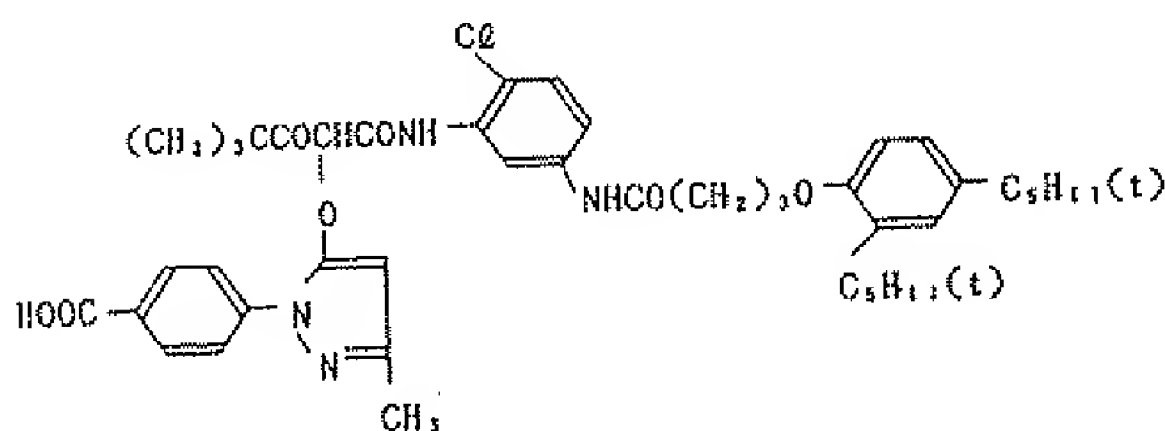
カップリング反応により発色現像主薬酸化体をスカベンジするスカベンジャーである時には、該SCは生成物が実質的に無色のカプラー残基である。

DSR化合物の具体的化合物としては、例えば英

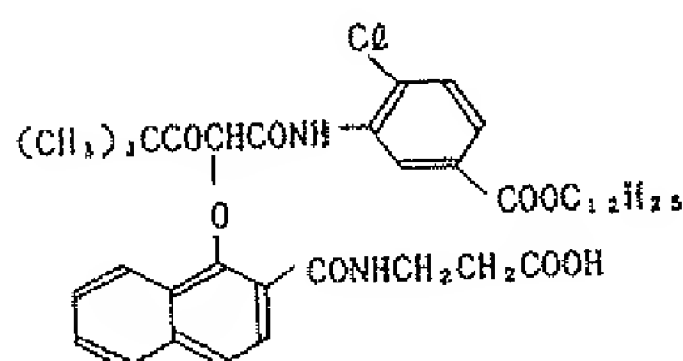
DSR-2



DSR-3



DSR-4

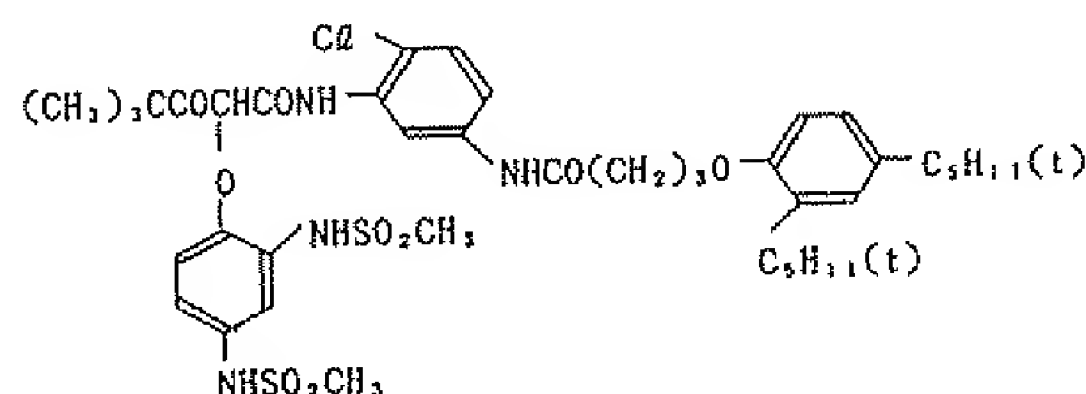


国特許1546837号、特開昭52-150631号、同57-111536号、同57-11537号、同57-138636号、同60-185950号、同60-203943号、同60-213944号、同60-214358号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号、同61-231553号、同61-233741号、同61-236550号、同61-236551号、同61-238057号、同61-240240号、同61-249052号、同62-81638号、同62-205346号、同62-287249号等に記載されたものがある。

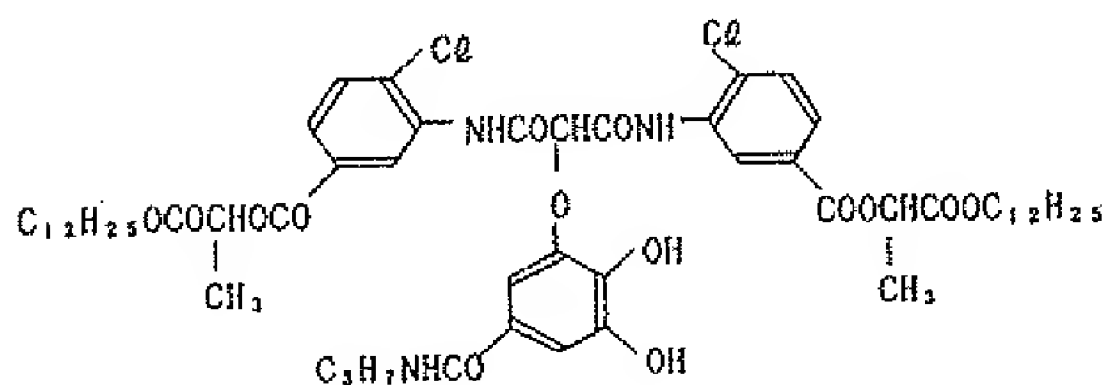
スカベンジャーとしては酸化還元型のものを好ましく用いることができる。

次にDSR化合物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されるものではない。

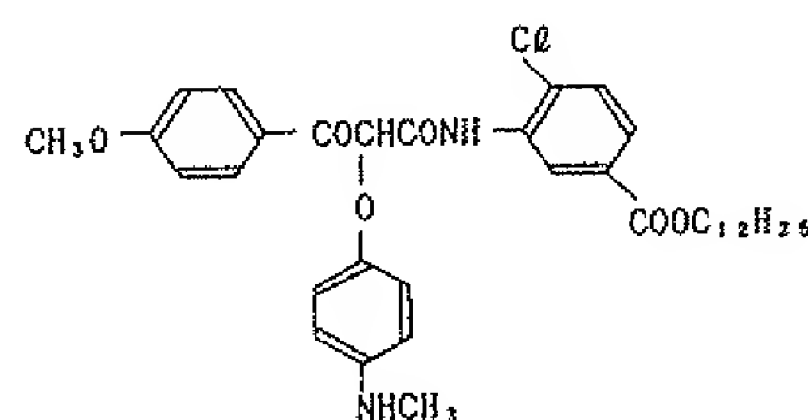
DSR-1



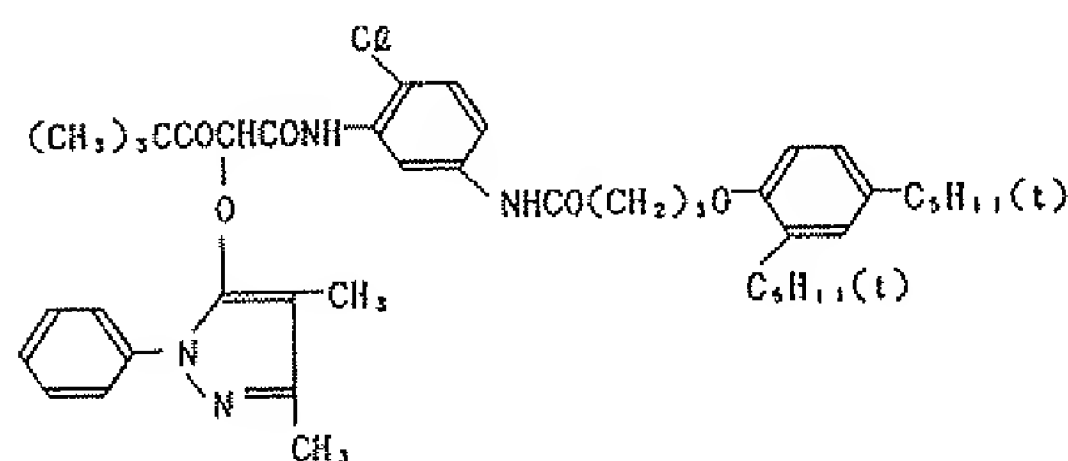
DSR-5



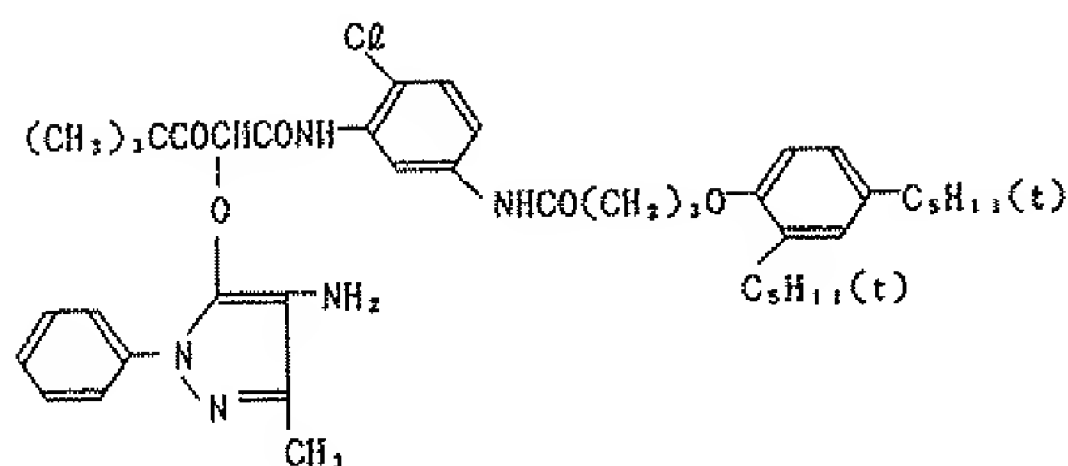
DSR-6



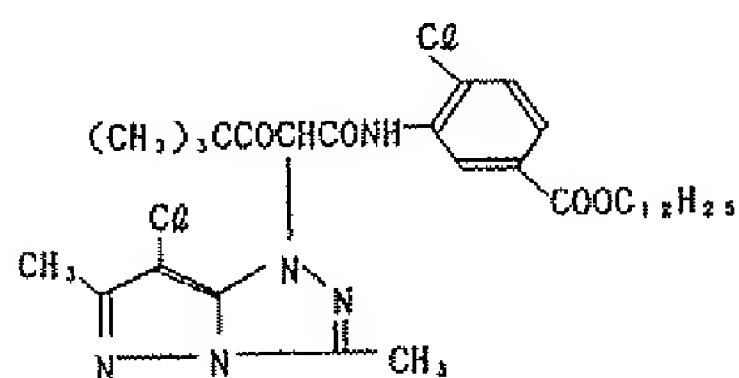
DSR-7



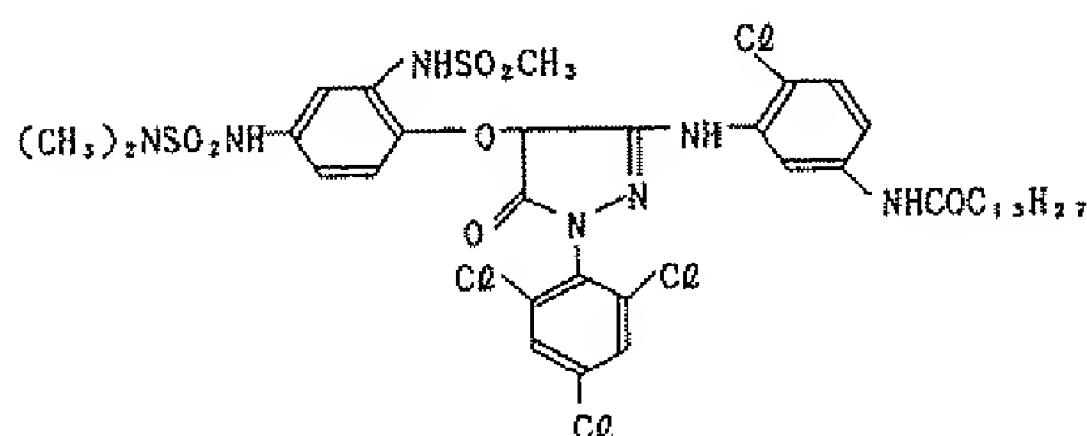
D S R - 8



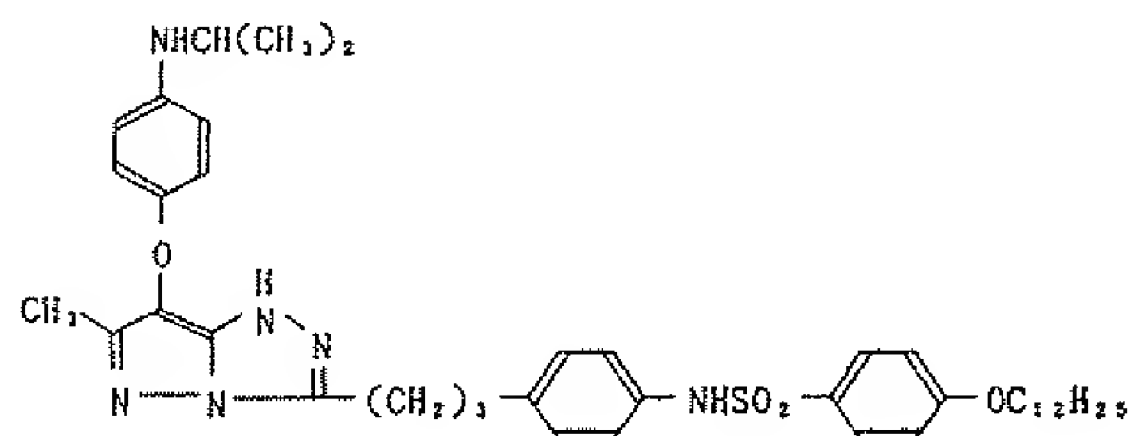
D S R - 9



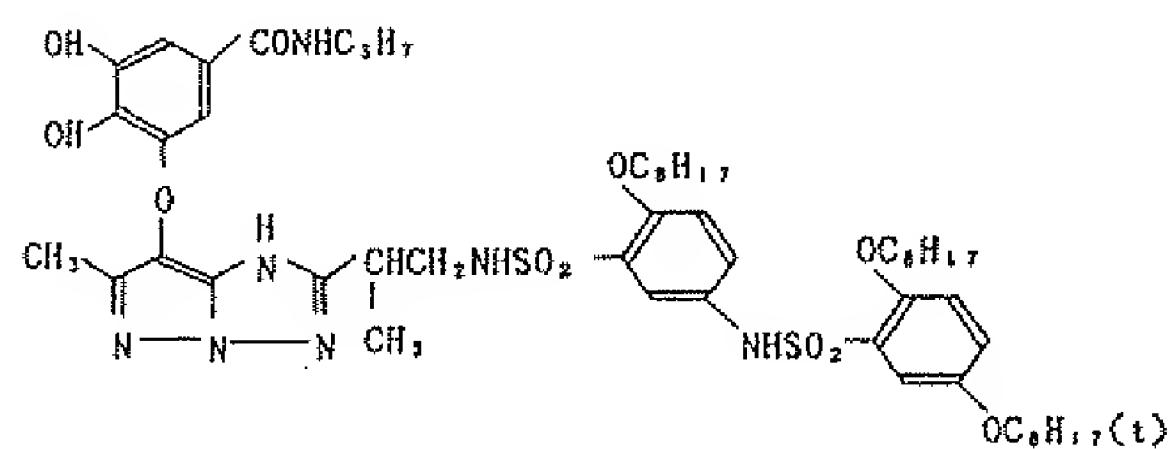
D S R - 10



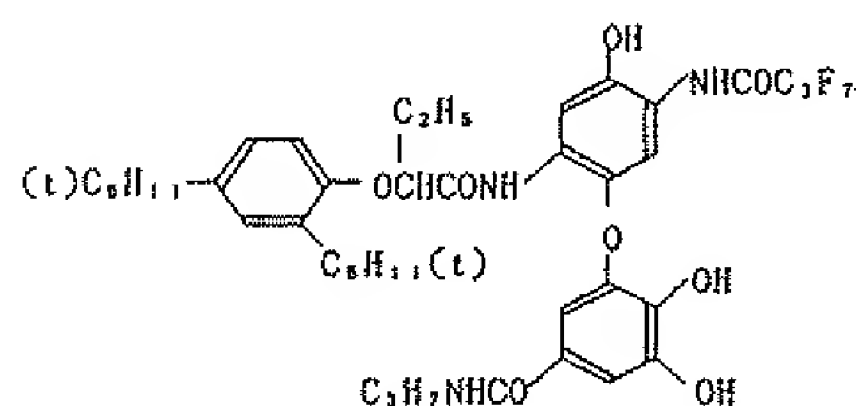
D S R - 14



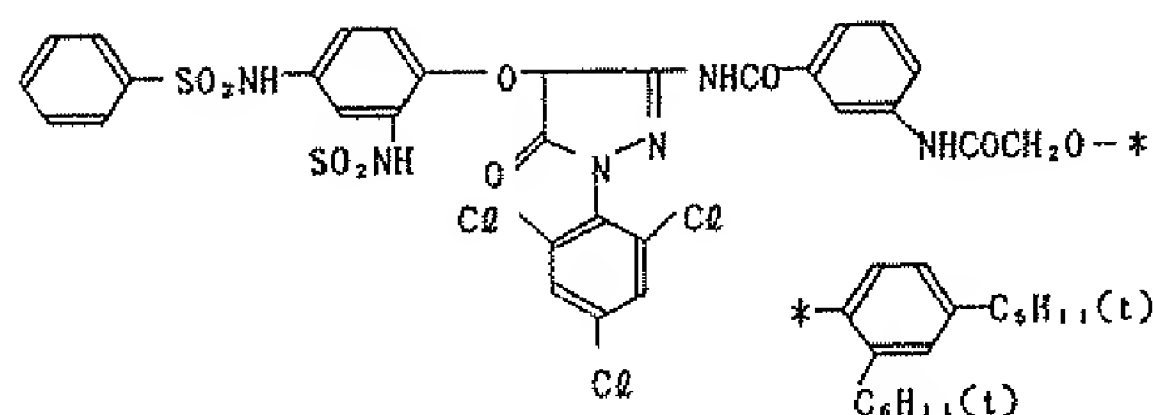
D S R - 15



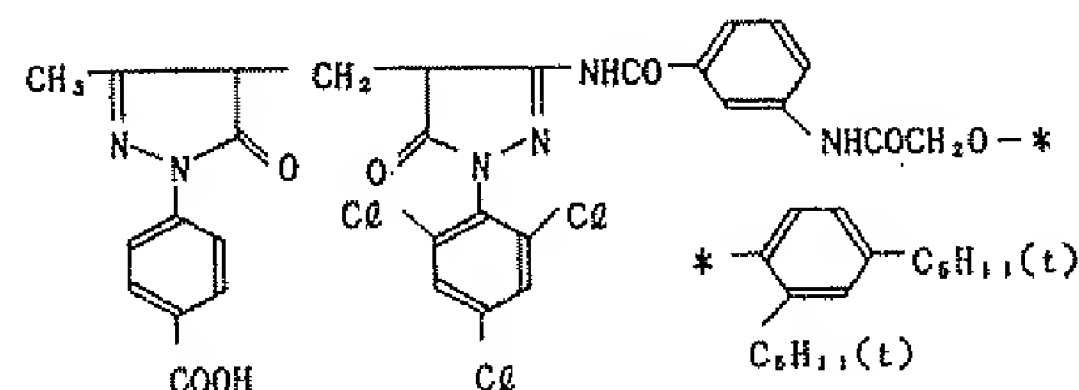
D S R - 16



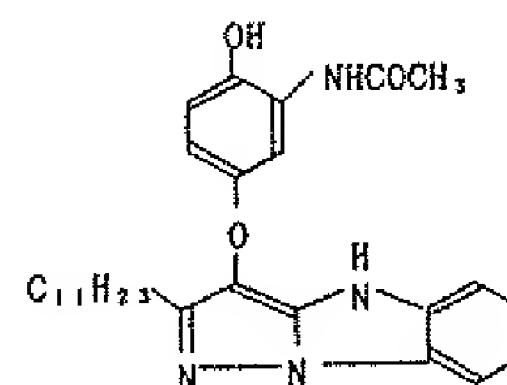
D S R - 11



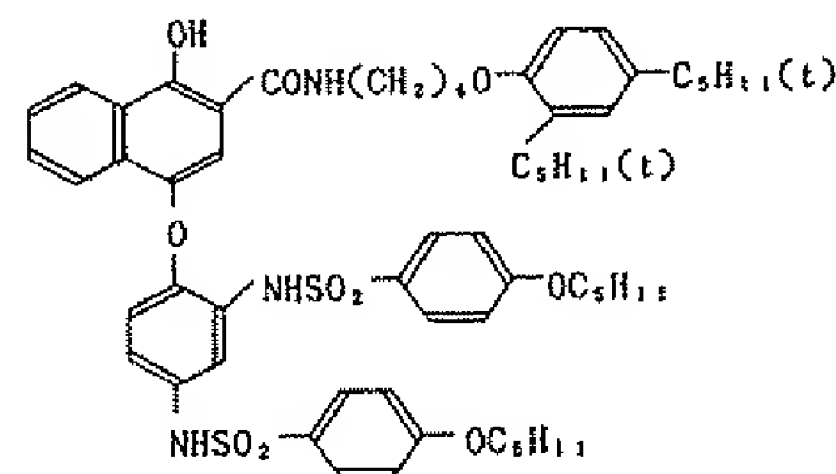
D S R - 12



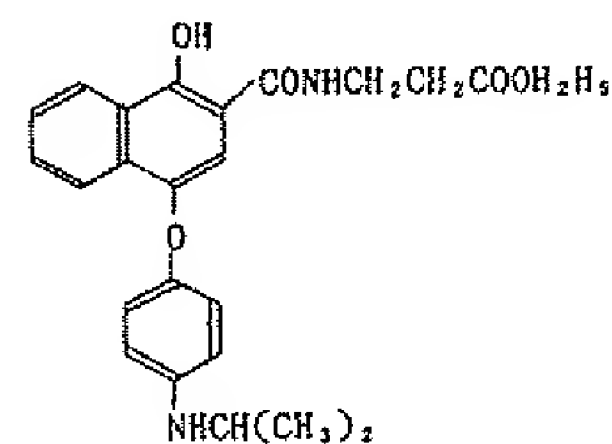
D S R - 13



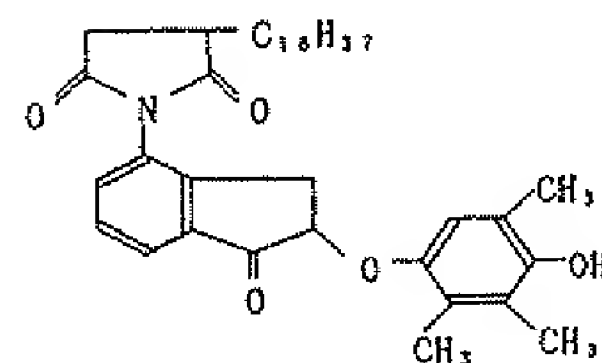
D S R - 17



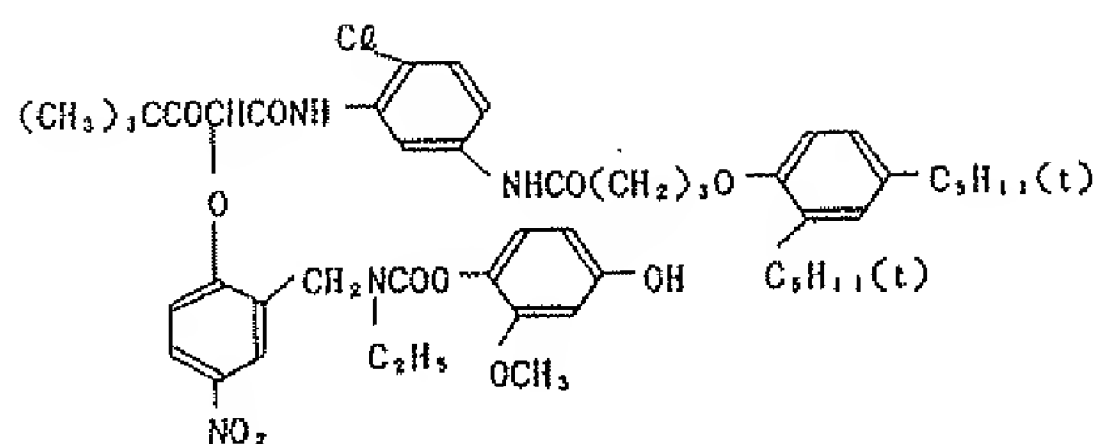
D S R - 18



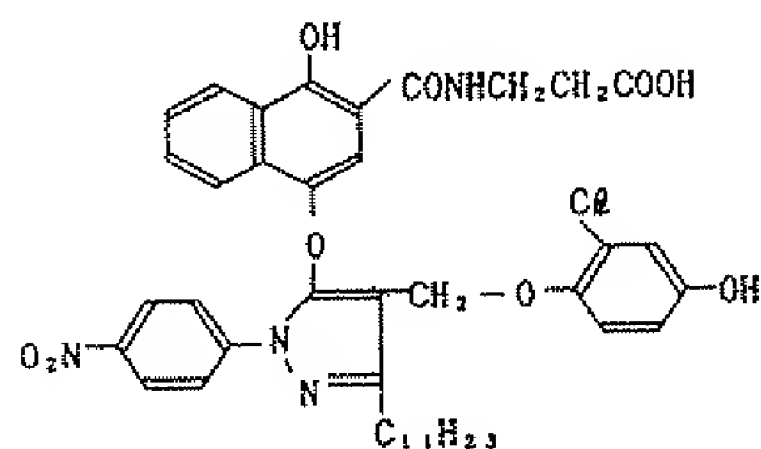
D S R - 19



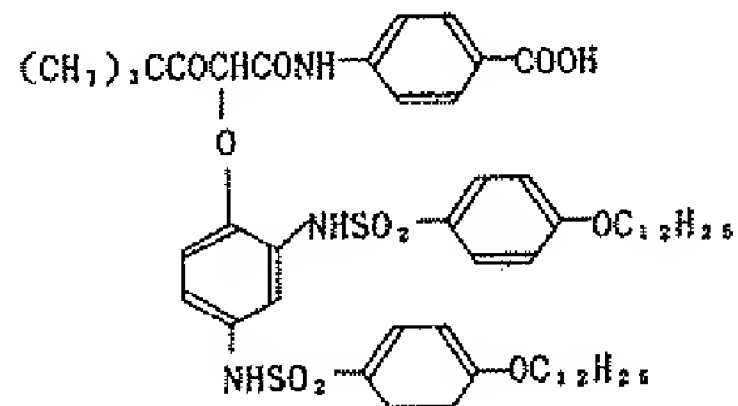
D S R - 20



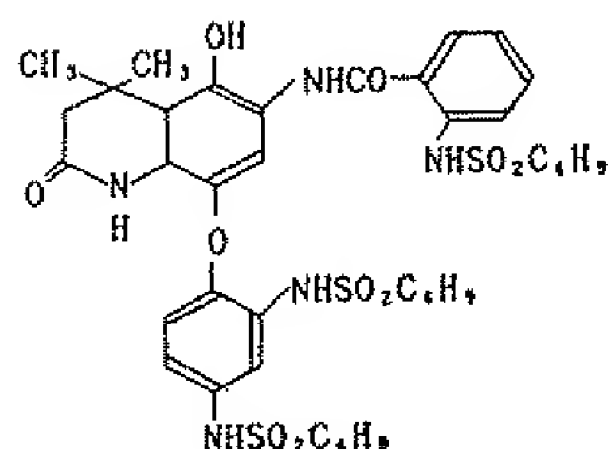
D S R - 21



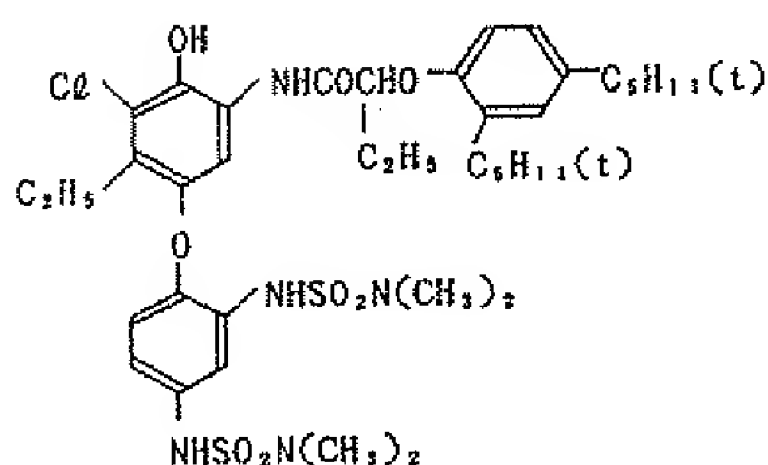
D S R - 22



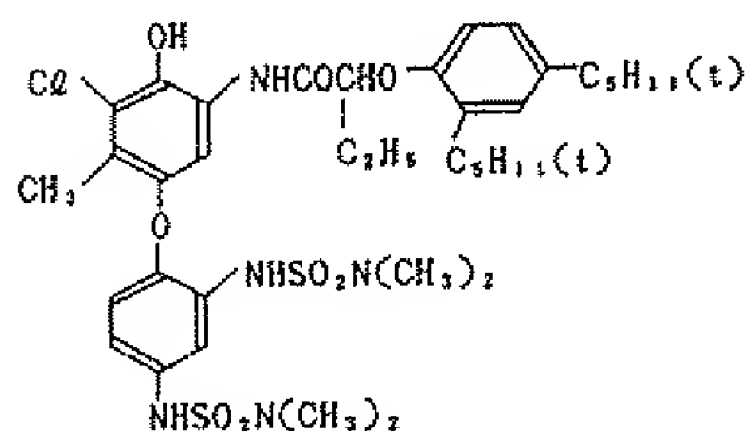
D S R - 26



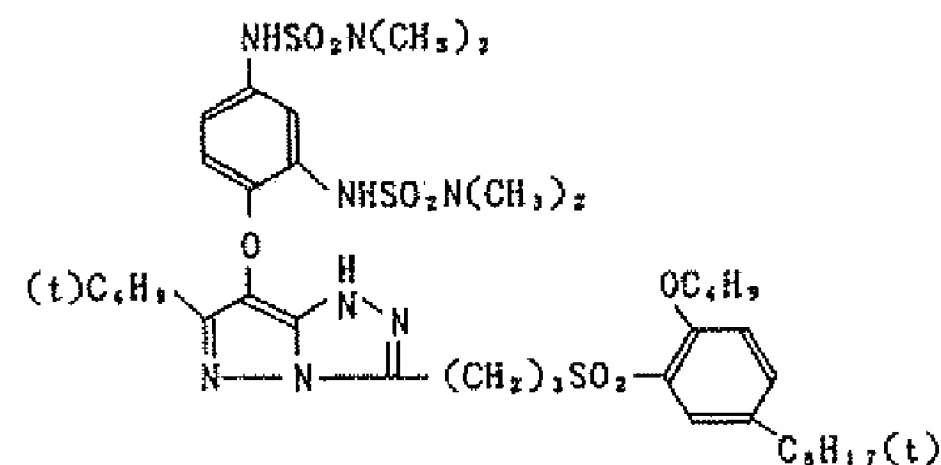
D S R - 27



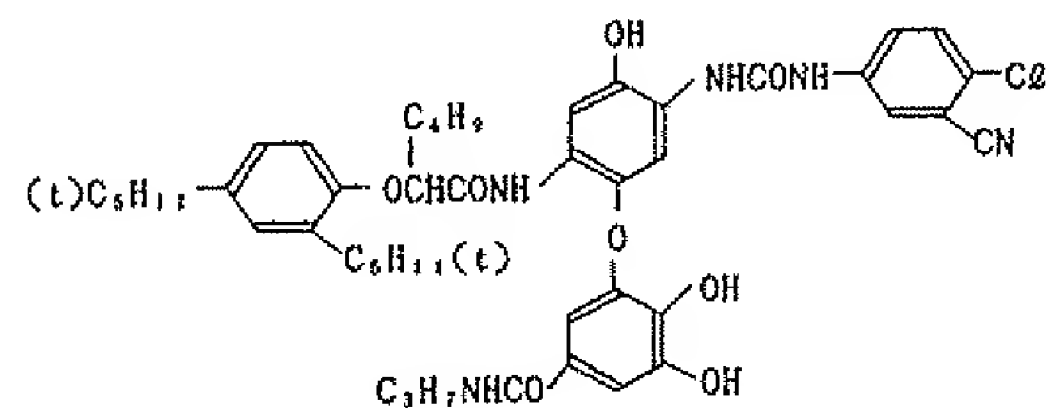
D S R - 28



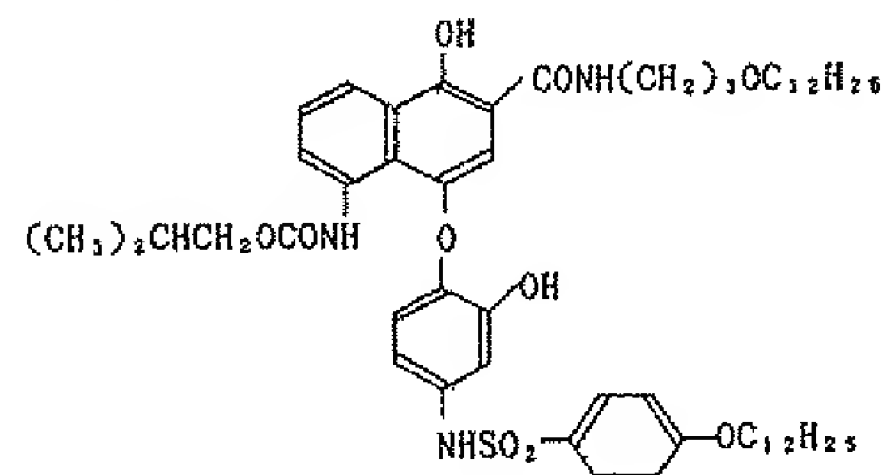
D S R - 23



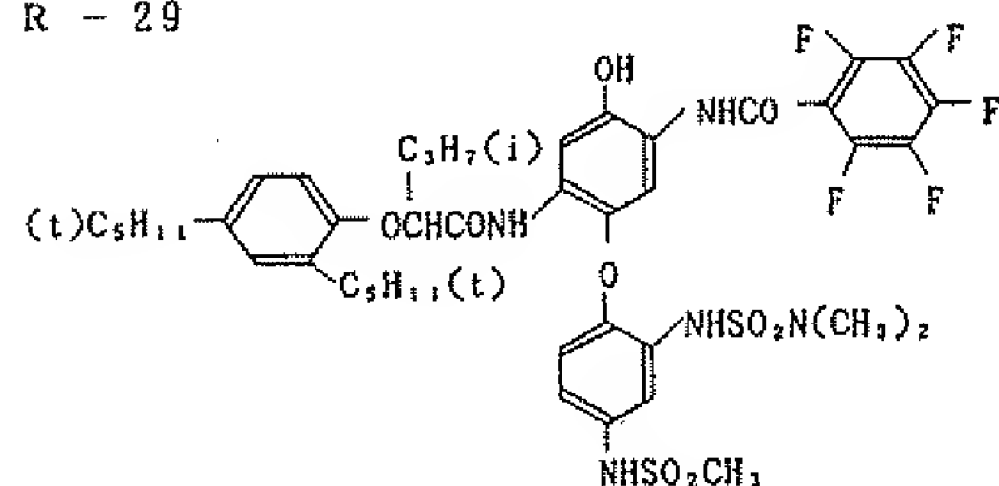
D S R - 24



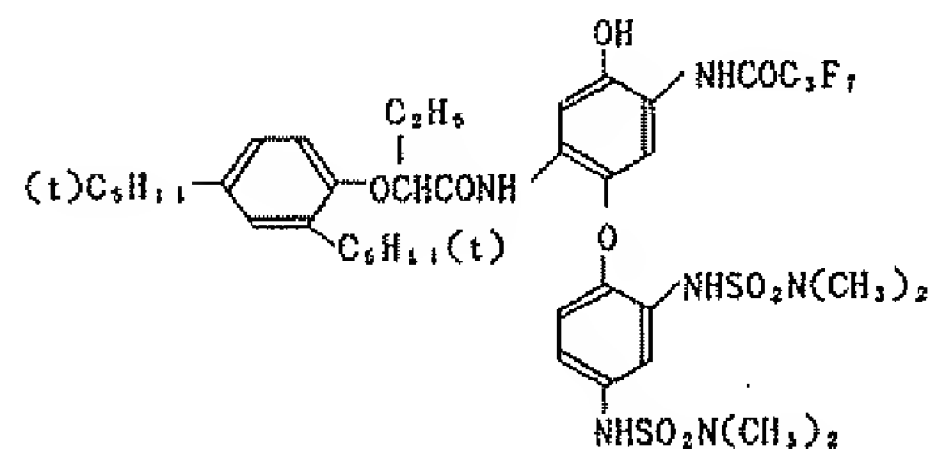
D S R - 25



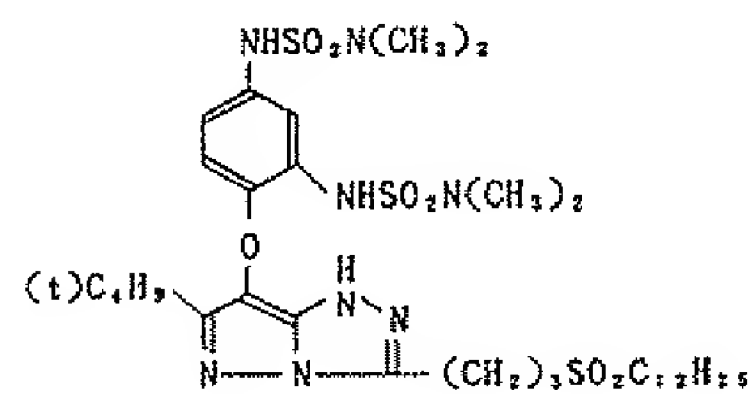
D S R - 29



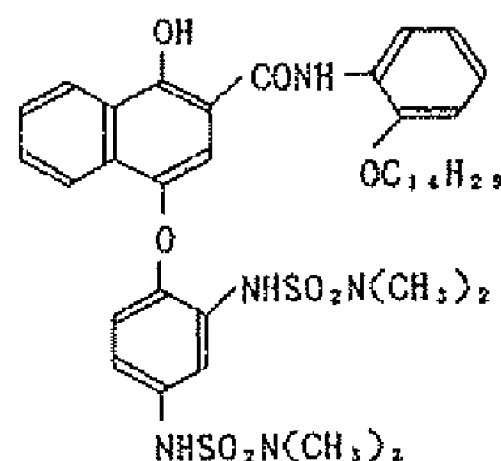
D S R - 30



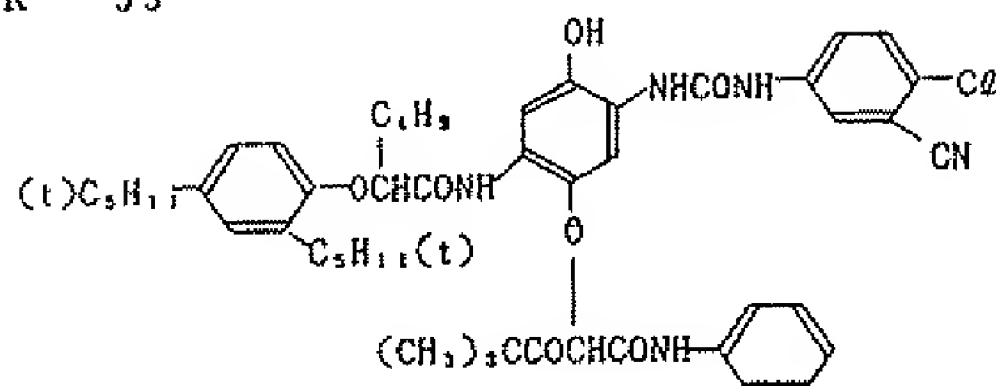
D S R - 31



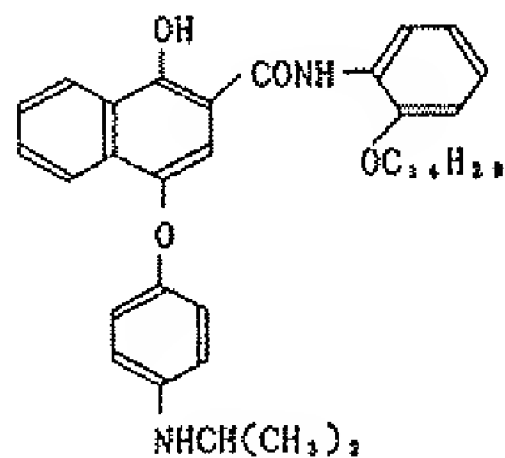
DSR - 32



DSR - 33



DSR - 34



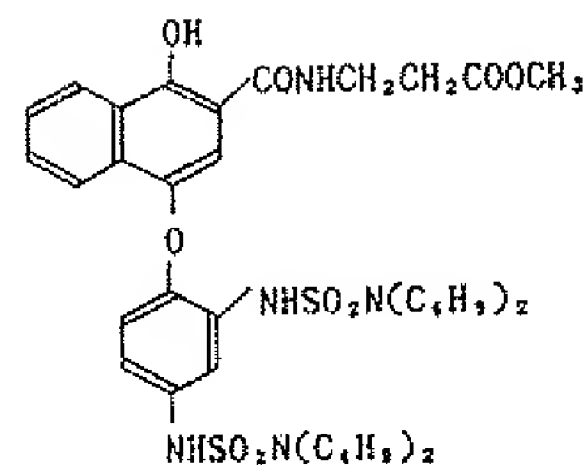
2つの以上の層に含ませてもよい。

これらのDSR化合物は、一般に乳剤層中の銀1モル当たり $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。

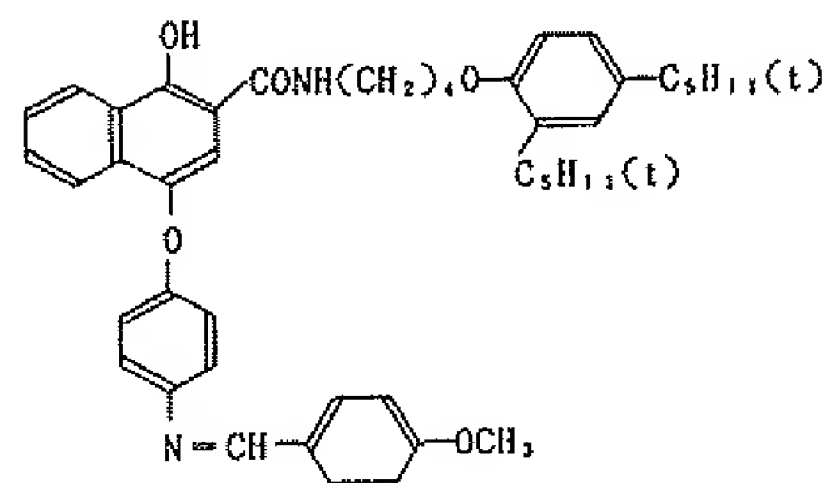
これらのDSR化合物を本発明に係るハロゲン化銀乳剤中又は他の写真構成層塗布液中に含有せしめるには、該DSR化合物がアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許2,322,027号、同2,801,170号、同2,801,171号、同2,272,191号、同2,304,940号等に記載の方法に従って、DSR化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。

上記のDSR化合物は、特開昭57-138638号、同57-155537号、同57-171334号、同58-11941号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号等に記載された方法によって合成することができる。

DSR - 35



DSR - 36



DSR化合物は、前述のフェノール系シアンカブラーと同一層中に用いても別層中に用いてもよいが、好ましくは同一層中がよい。

本発明のDSR化合物は、同一層に2種以上含ませることができる。また同じDSR化合物を異なる

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

該乳剤は常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

又、感光材料中の銀量としては 5.0 g/m^2 以下の場合が特に好ましい。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

カラー写真感光材料の乳剤層には、カブラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像

剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジェーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

第2層(中間層)

微粒子臭化銀(平均粒径 $0.07\mu\text{m}$)	… 0.15
ゼラチン	… 1.0
Cp-2	… 0.02
Oil-1	… 0.1

第3層(第1赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤(AgI 6モル%、内部高AgI型球
相当径 $0.3\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数29%

塗布銀量	… 0.4
ゼラチン	… 0.6
SD-1	… 1.0×10^{-4}
SD-2	… 3.0×10^{-4}
SD-3	… 1.0×10^{-4}
Cp-2	… 0.03
Cp-3	… 0.06
Cp-4	… 0.06
Cp-7	… 0.03
Oil-1	… 0.03
Oil-3	… 0.012

第4層(第2赤感乳剤層)

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

<実施例1>

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作成した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀及びコロイド銀については銀の g/m^2 単位で表した量を、又カブラー、添加剤及びゼラチンについては g/m^2 単位で表した量を、又増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モル当たりのモル数で示した。

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	… 0.2
ゼラチン	… 1.3
Cp-8	… 0.06
UV-1	… 0.1
UV-2	… 0.2
Oil-1	… 0.02
Oil-2	… 0.02

沃臭化銀乳剤(AgI 7モル%、内部高AgI型球
相当径 $0.6\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数25%

塗布銀量	… 0.7
ゼラチン	… 0.6
SD-1	… 1.0×10^{-4}
SD-2	… 3.0×10^{-4}
SD-3	… 1.0×10^{-4}
Cp-2	… 0.04
Cp-3	… 0.24
Cp-4	… 0.24
Cp-7	… 0.04
Oil-1	… 0.15
Oil-3	… 0.02

第5層(第3赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤(AgI 8モル%、内部高AgI型球
相当径 $0.8\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数16%

塗布銀量	… 1.0
ゼラチン	… 1.0
SD-1	… 1.0×10^{-4}
SD-2	… 3.0×10^{-4}

S D - 3	... 1.0×10^{-6}	Oil - 1	... 0.5
C p - 5	... 0.05	第8層 (第2緑感乳剤層)	
C p - 6	... 0.1	沃臭化銀乳剤 (AgI 7モル%、内部高AgI型球	
Oil - 1	... 0.01	相当径 $0.6 \mu m$ 、球相当径の変動係数25%	
Oil - 2	... 0.05	塗布銀量	... 0.4
第6層 (中間層)		ゼラチン	... 0.5
ゼラチン	... 1.0	S D - 4	... 5.0×10^{-4}
A S - 1	... 0.03	S D - 5	... 2.0×10^{-4}
Oil - 1	... 0.05	S D - 6	... 0.3×10^{-4}
第7層 (第1緑感乳剤層)		C p - 8	... 0.03
沃臭化銀乳剤 (AgI 6モル%、内部高AgI型球		C p - 9	... 0.25
相当径 $0.3 \mu m$ 、球相当径の変動係数28%		C p - 10	... 0.015
塗布銀量	... 0.30	C p - 14	... 0.01
ゼラチン	... 1.0	Oil - 1	... 0.2
S D - 4	... 5.0×10^{-4}	第9層 (第3緑感乳剤層)	
S D - 5	... 2.0×10^{-4}	沃臭化銀乳剤 (AgI 8モル%、内部高AgI型球	
S D - 6	... 0.3×10^{-4}	相当径 $1.0 \mu m$ 、球相当径の変動係数16%	
C p - 8	... 0.03	塗布銀量	... 0.85
C p - 9	... 0.2	ゼラチン	... 1.0
C p - 14	... 0.02	S D - 7	... 3.5×10^{-4}
S D - 8	... 1.4×10^{-4}	C p - 16	... 0.9
C p - 8	... 0.02	Oil - 1	... 0.2
C p - 11	... 0.01	第12層 (第2青感乳剤層)	
C p - 12	... 0.03	沃臭化銀乳剤 (AgI 10モル%、内部高AgI型球	
C p - 13	... 0.20	相当径 $1.3 \mu m$ 、球相当径の変動係数22%	
C p - 15	... 0.015	塗布銀量	... 0.5
Oil - 1	... 0.20	ゼラチン	... 0.6
Oil - 1	... 0.05	S D - 9	... 1.0×10^{-4}
第10層 (イエローフィルター層)		C p - 16	... 0.25
ゼラチン	... 1.2	Oil - 1	... 0.07
黄色コロイド銀	... 0.08	第13層 (第1保護層)	
A S - 2	... 0.1	ゼラチン	... 0.8
Oil - 1	... 0.3	U V - 1	... 0.1
第11層 (第1青感乳剤層)		U V - 2	... 0.2
沃臭化銀乳剤 (AgI 7モル%、内部高AgI型球		Oil - 1	... 0.02
相当径 $0.5 \mu m$ 、球相当径の変動係数15%		Oil - 2	... 0.02
塗布銀量	... 0.4	第14層 (第2保護層)	
ゼラチン	... 1.0	微粒子臭化銀 (平均粒径 $0.07 \mu m$)	
S D - 9	... 2.0×10^{-4}	銀塗布量	... 0.5
C p - 14	... 0.07	ゼラチン	... 0.45

ポリメチルメタクリレート粒子

(直径1.5 μ m) ... 0.2

H-1 ... 0.4

Cpd-A ... 0.5

Cpd-B ... 0.5

各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布助剤として添加した。

以上のようにして作成した試料を試料101とした。

次に、試料101の第3、4、5層のシアンカプラーを表1の化合物に置換え、更に表1のようにDSR化合物を加えた試料102~109を作成した。

以下余白

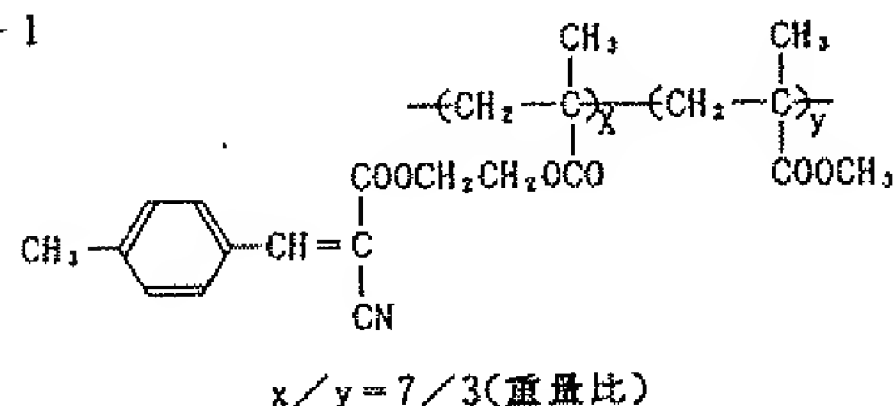
表 1

試料 No.	シアンカプラー			備 考
	第3層	第4層	第5層	
101	Cp-3 Cp-4	Cp-3 Cp-4	Cp-5 Cp-6	比較
102	Cp-3 Cp-20	Cp-3 Cp-20	Cp-21 Cp-6	"
103	Cp-4 例示 5	Cp-4 例示 5	Cp-5 例示 1	"
104	Cp-3 Cp-4 DSR-24(0.06)	Cp-3 Cp-4 DSR-24(0.20)	Cp-5 Cp-6 DSR-24(0.05)	"
105	Cp-4 例示 5 DSR-24(0.06)	Cp-4 例示 5 DSR-24(0.20)	Cp-5 例示 12 DSR-24(0.05)	本発明
106	例示 5 DSR-18(0.06)	Cp-4 例示 5 DSR-18(0.18)	例示 4 DSR-18(0.05)	"
107	Cp-3 例示 5 DSR-35(0.06)	例示 7 DSR-32(0.20)	例示 8 DSR-32(0.04)	"
108	Cp-3 Cp-19 DSR-19(0.06)	Cp-20 例示 14 DSR-19(0.22)	例示 14 DSR-19(0.05)	"
109	例示 5 DSR-25(0.06)	例示 3 DSR-17(0.21)	例示 12 DSR-22(0.05)	"

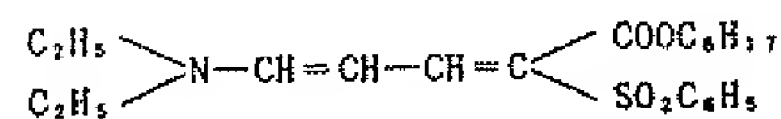
() 内の数値はDSRの添加量をg/m²で示す。

次に本発明に用いた化合物の化学構造式又は化学名を下記に示した。

UV-1



UV-2

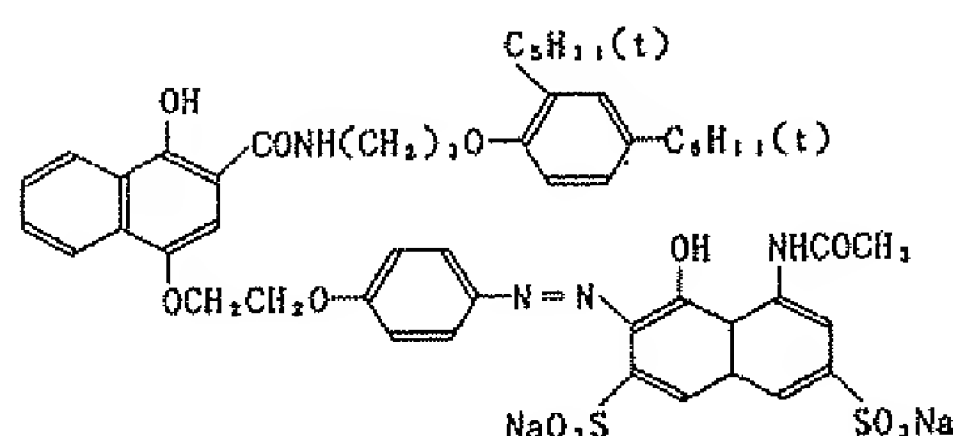


Oil-1 磷酸トリクレジル

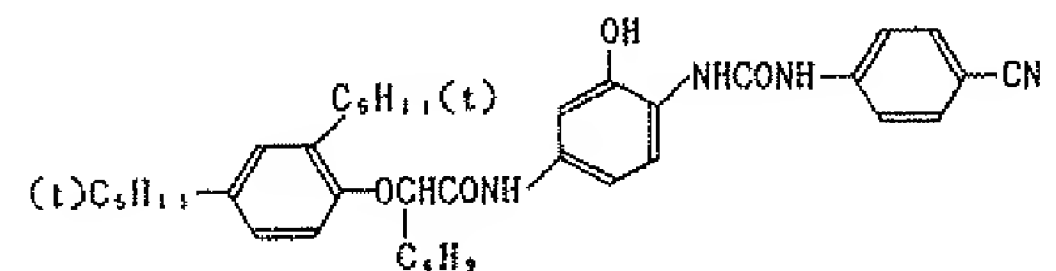
Oil-2 フタル酸ジブチル

Oil-3 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)

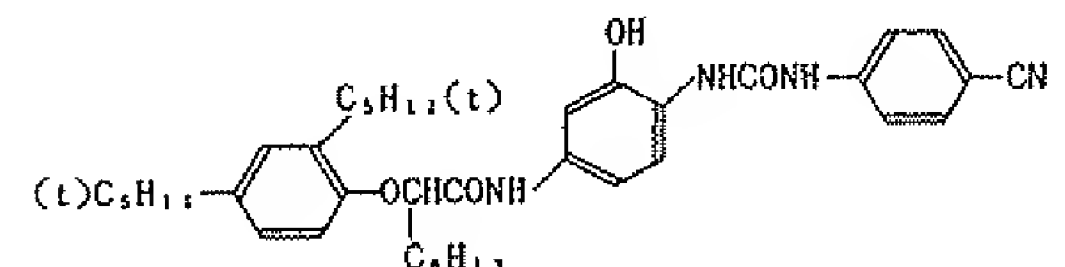
Cp-2



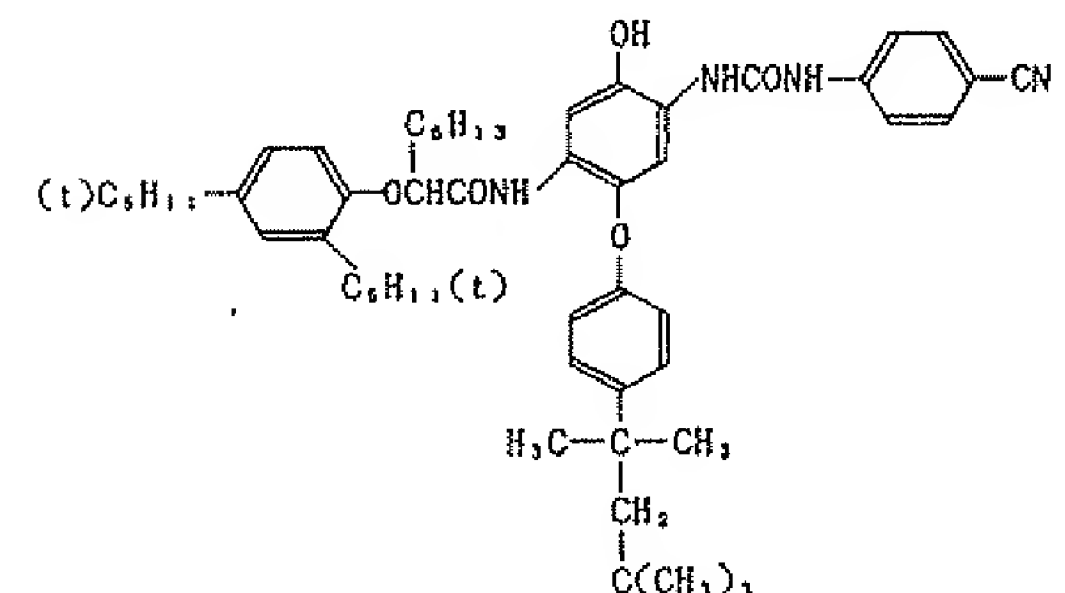
Cp-3



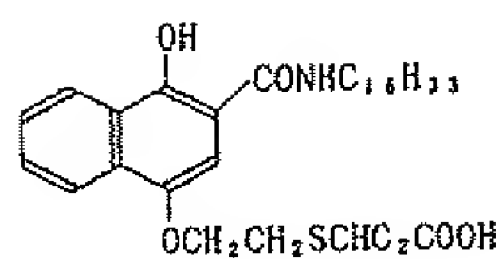
Cp-4



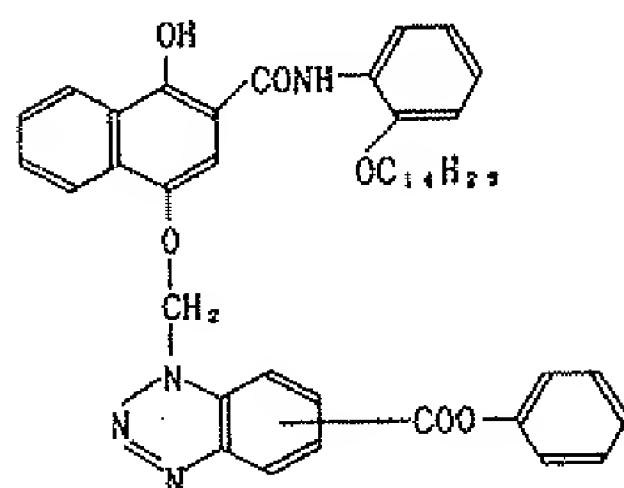
Cp-5



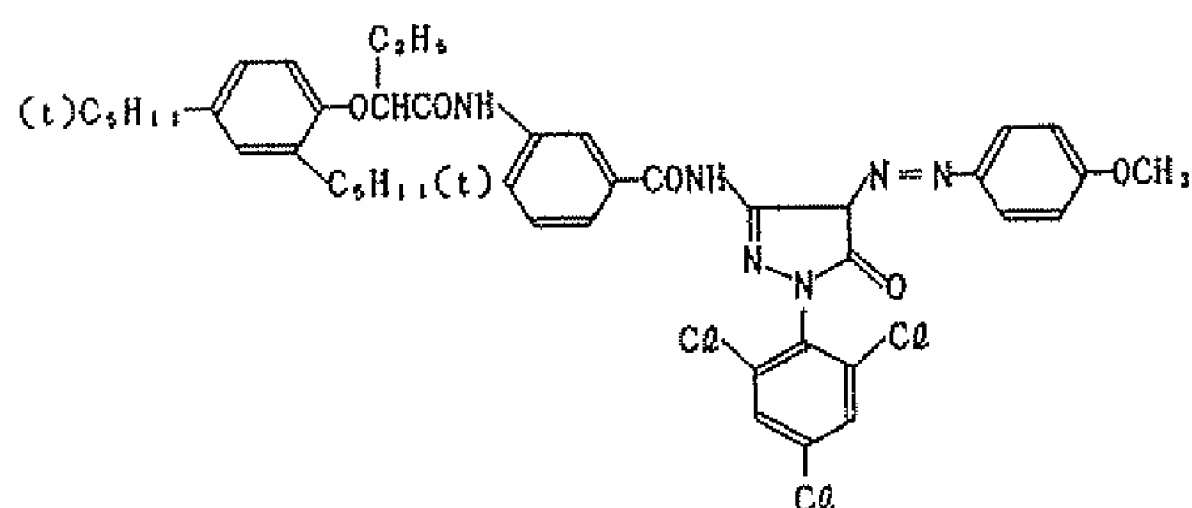
Cp-6



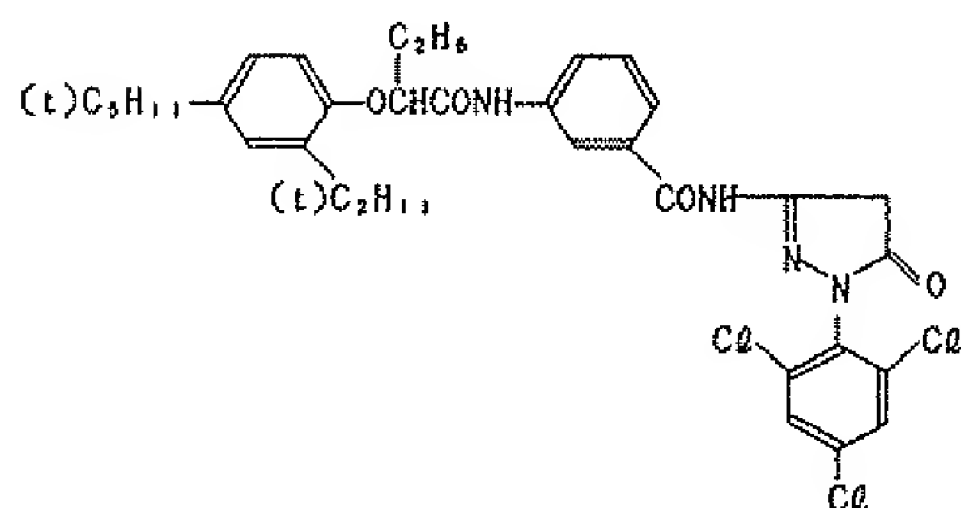
Cp-7



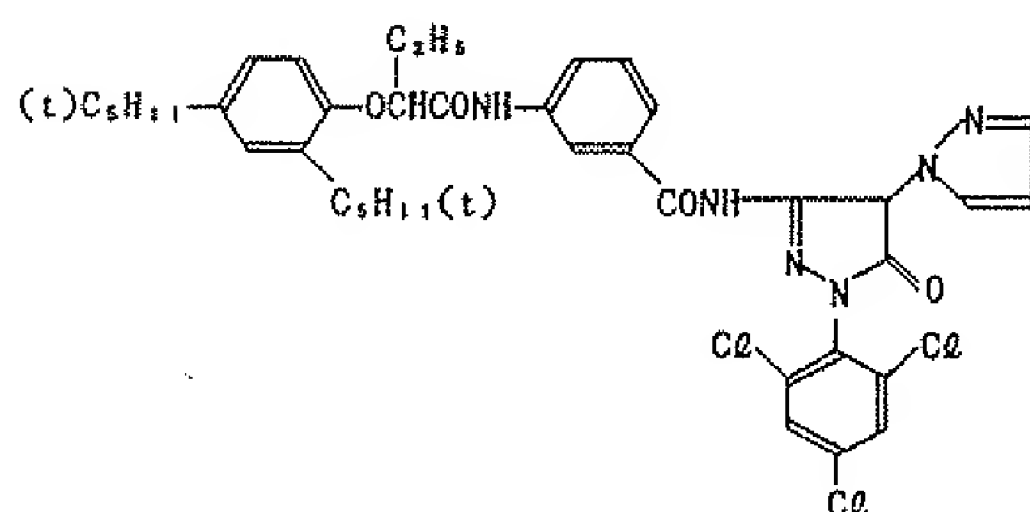
Cp-8



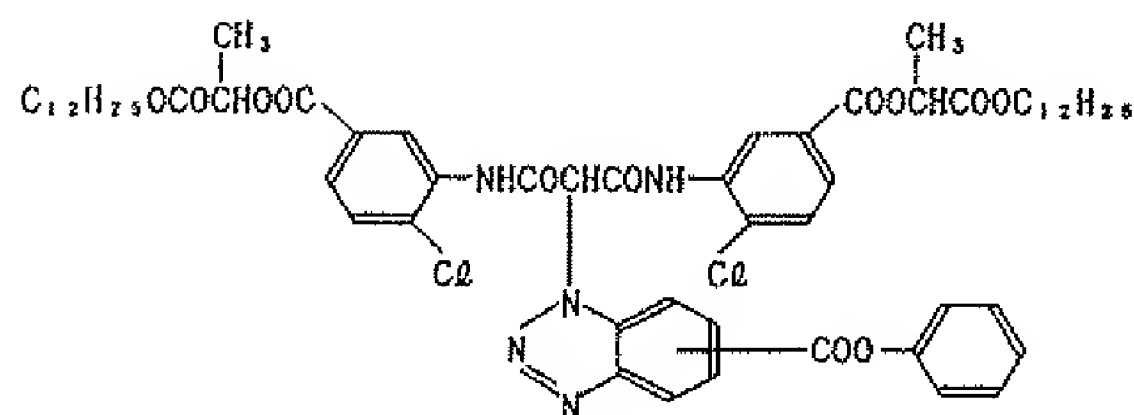
Cp-12



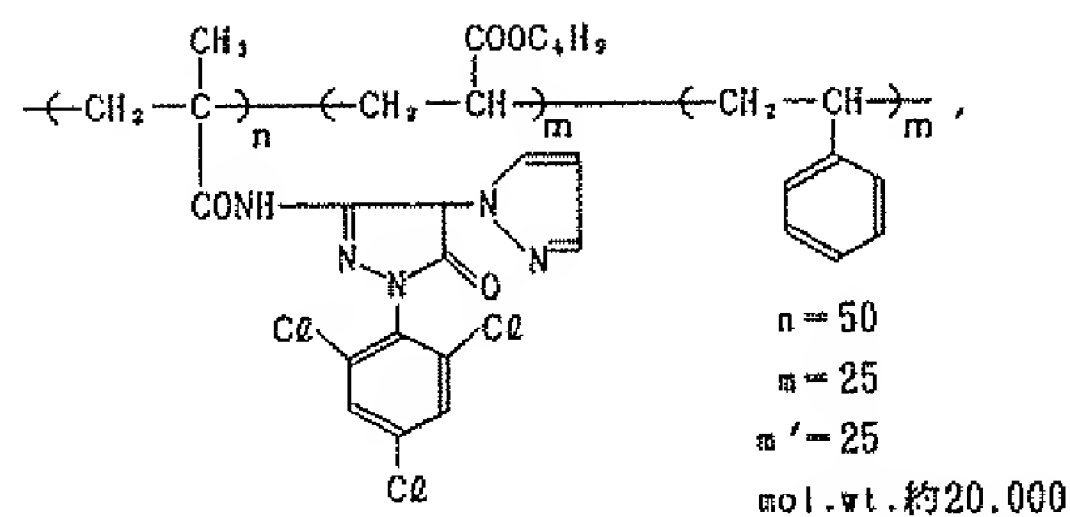
Cp-13



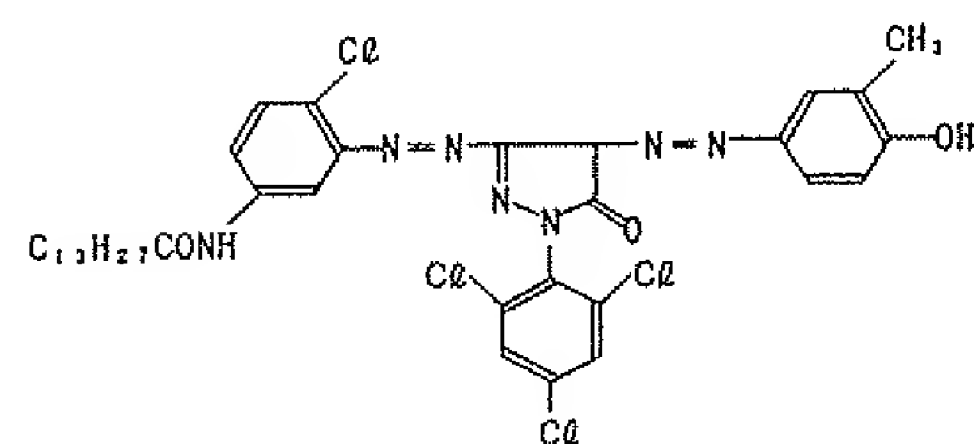
Cp-14



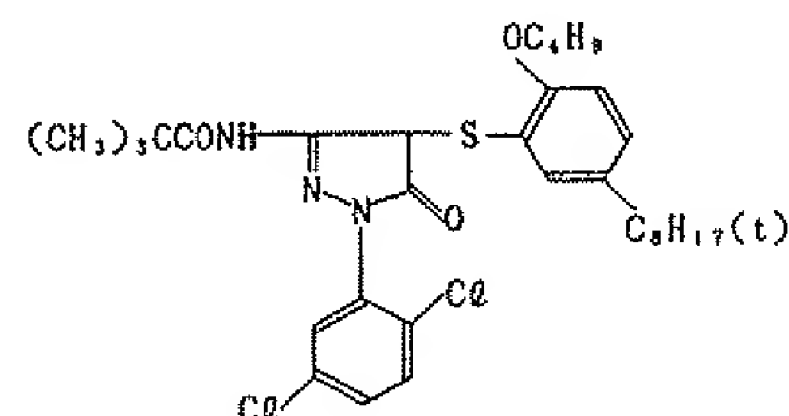
Cp-9



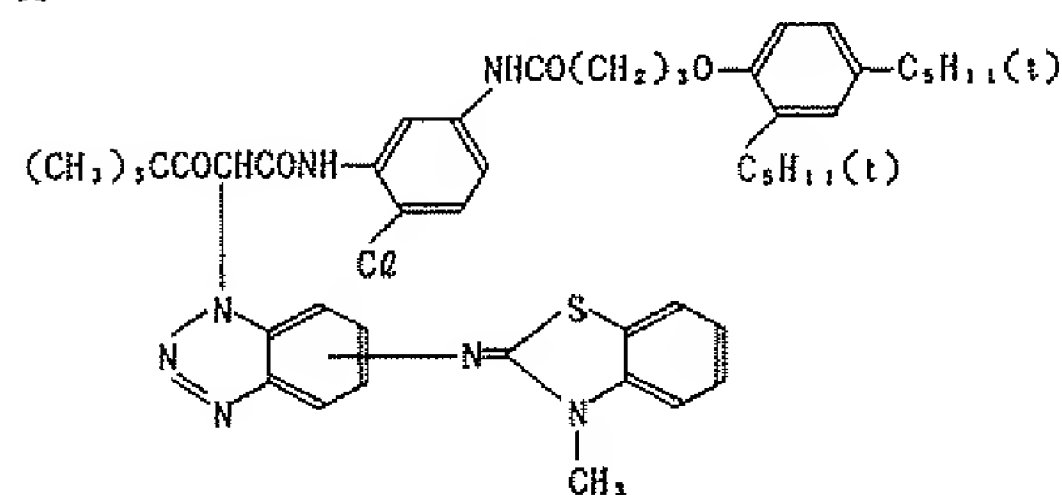
Cp-10



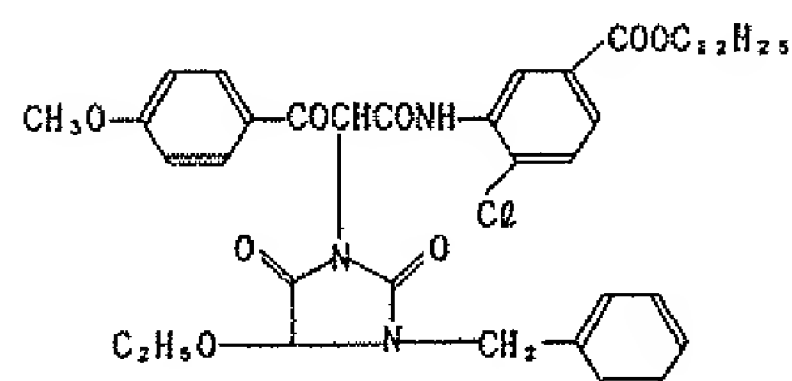
Cp-11



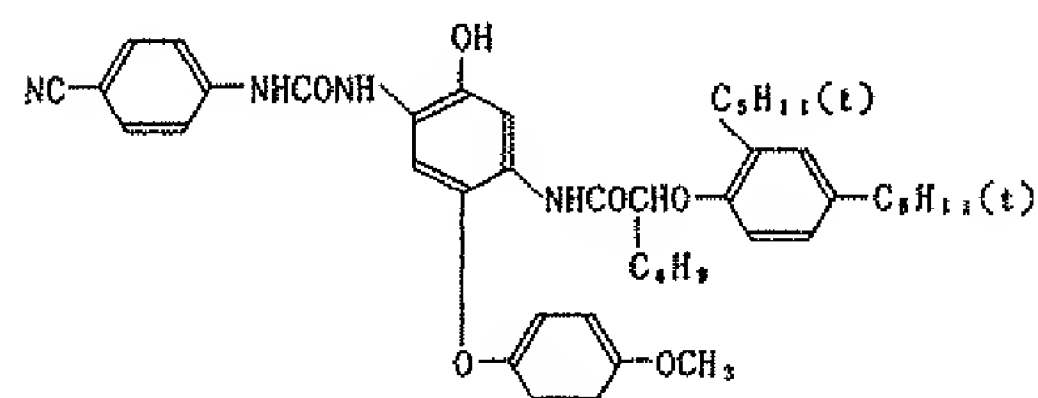
Cp-15



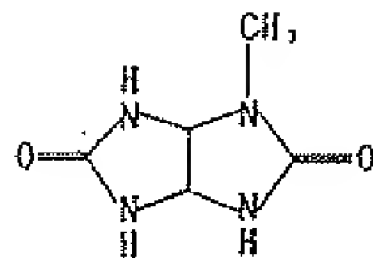
Cp-16



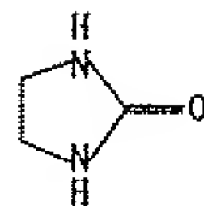
Cp-17



Cpd-A



Cpd-B



この写真要素にタングステン光源を用い、赤色分解フィルター（コダック社製、ラッテンフィルターNo.26）を介して赤色露光を与えた後、自動現像機を用いて、下記の処理工程に従って38℃で現像処理を行った。

カラー現像	3分15秒
漂白	6分30秒
定着	4分20秒
水洗	3分15秒
安定	1分05秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りであった。

〈現像液〉

ジエチレントリアミン五酢酸 2.0g

pH 6.0

〈定着液〉

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

1.0g

亜硫酸ナトリウム 4.0g

チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)

200.0ml

重亜硫酸ナトリウム 4.6g

水を加えて 1.0ℓ

pH 6.6

〈安定液〉

ホルマリン(40%) 2.0ml

ポリオキシエチレン・P・モノノニルフェニル

エーテル(平均重合度≒10) 0.3g

水を加えて 1.0ℓ

これらの試料を、X-rite社製310型濃度計を用いて濃度測定し、赤色濃度が最小濃度+1.5の時の緑色濃度を求め表2に示した。緑色濃度が小さい程、色再現性が良い。

又、粒状性を表す慣用のRMSの1000倍の値を

1・ヒドロキシエチリデン・

1,1-ジホスホン酸 3.3g

亜硫酸ナトリウム 4.0g

炭酸カリウム 30.0g

臭化カリウム 1.4g

沃化カリウム 1.3mg

ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.4g

4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシ

エチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩

4.5g

水を加えて 1.0ℓ

pH 10.0

〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム塩

120.0g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

10.0g

臭化アンモニウム 150.0g

硝酸アンモニウム 10.0g

水を加えて 1.0ℓ

求めた結果も併せて記す。

RMSは、Dmin(最低濃度)+1.0の点をマイクロデンシトメーター(コニカ株式会社製PDM-5A)を用い、アパーチャー面積250μm²で測定した。

表2で明らかなように、本発明の構成の試料は色再現性、粒状性共に改良されている。

表 2

試料No.	赤色最小濃度+1.5の時の緑色濃度	RMS×1000	備考
101	0.69	30	比較
102	0.67	31	〃
103	0.66	30	〃
104	0.67	28	〃
105	0.60	25	本発明
106	0.59	26	〃
107	0.56	26	〃
108	0.62	25	〃
109	0.57	26	〃

又、試料108の第4層のシアンカラー14の代わりに38を用いた場合にも、本発明の効果が認められた。

出願人 コニカ株式会社